مبادئ
الكيمياء الحياتية

الدكتور
مظهر نبات عبد علي
جامعة بابل / كلية العلوم للبنات





بسم الله الرحمن الرحيم

﴿ وَقُلِ اعْمَلُوا فَسَيَرَى اللَّهُ عَمَلَكُمْ وَرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ وَسَتُرَدُّونَ إِلَى عَالِمِ الْغَيْبِ وَالشَّهَادَةِ فَيُنَبِّئُكُمْ بِمَا كُنْتُمْ تَعْمَلُونَ ﴾

صدق الله العظيم

مبادئ الكيمياء الحياتية

مبادئ الكيمياء الحياتية

الدكتور
مظهر نبات عبد علي
جامعة بابل كلية العلوم للبنات

الطبعة الأولى
2016م - 1437هـ

الرضوان

دار الرضوان للنشر والتوزيع عمان



للنشر والتوزيع

رقم التصنيف: 572.3

مبادئ الكيمياء الحياتية

د. مظهر نبات عبد علي

الواصفات الكيمياء الحيوية البروتينات الفيتامينات

رقم الإيداع لدى دائرة المكتبة الوطنية (2014/12/5563)

ردمك ISBN 978-9957-76-385-5

المملكة الأردنية الهاشمية

عمان – الأردن – العبدلي – شارع الملك حسين

قرب وزارة المالية – مجمع الرضوان التجاري – رقم 118

هاتف 4611169 6 962+ هاتف 4616436 6 962+ فاكس 4616435 6 962+

ص ب 926141 عمان 11190 الأردن

E-mail: info@daralredwan.com
www.redwanpublisher.com

الفهرس

الفصل الاول

(مقدمة عن الكيمياء الحياتية)

الفصل الثاني

(الكاربوهيدرات)

الفصل الثالث

(الاحماض الامينية)

الفصل الرابع

(الليبيدات)

الفصل الخامس

(الأنزيمات)

الفصل السادس

(الفيتامينات)

الفصل السابع

(النيوكليوتيدات والأحماض النووية)

الفصل الثامن

(الطاقة الحياتية)

الفصل التاسع

(الهرمونات)

المقدمة

﴿وَقُل رَّبِّ زِدْنِي عِلْمًا﴾

صدق الله العلي العظيم

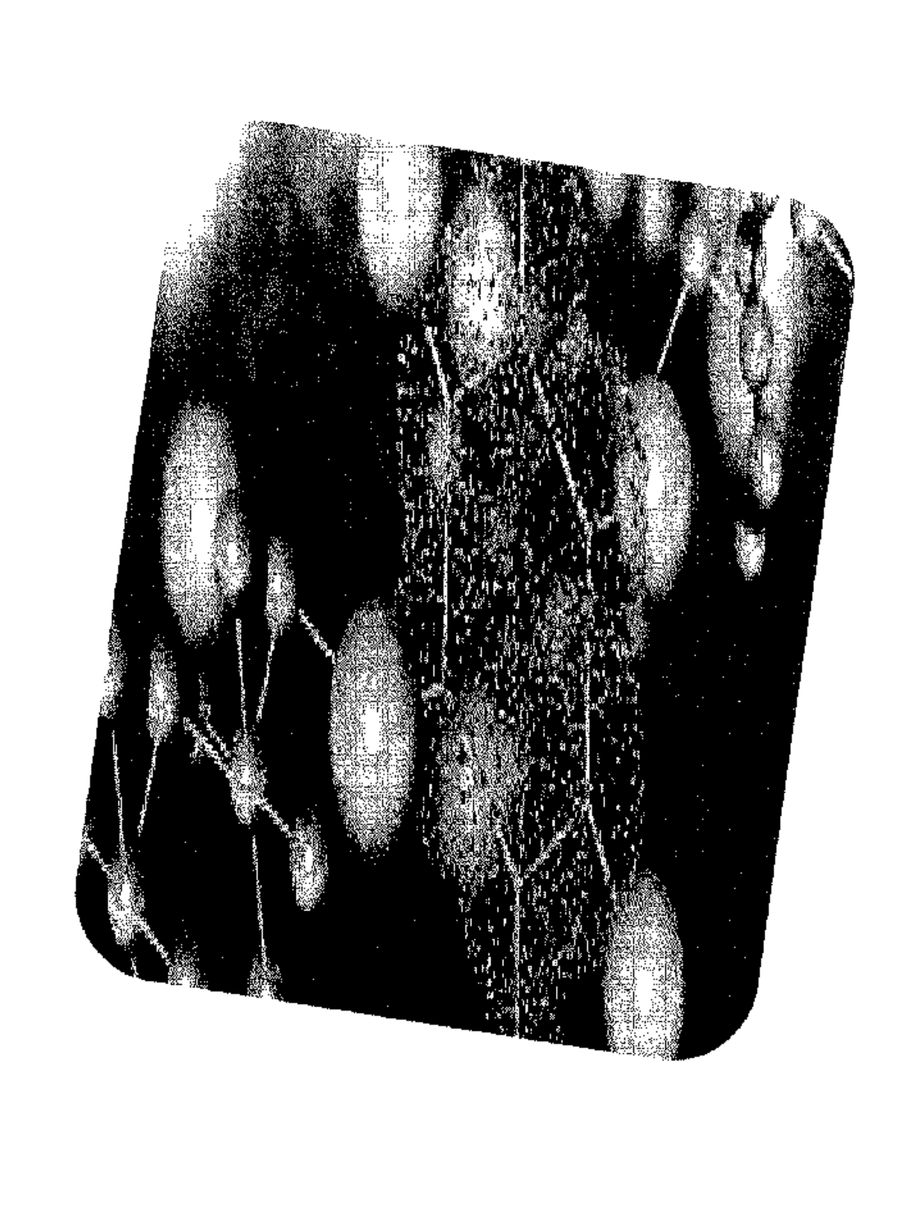
الحمد لله رب العالمين والسلام على سيدنا ورسولنا محمد واله الطيبين الطاهرين .

نظرا لتنوع المصادر العملية الخاصة بموضوع الكيمياء الحياتية وعدم وجود كتاب شامل لجميع مفردات المادة والخاصة بمنهج الكيمياء الحياتية لأقسام علوم الحياة والكيمياء مما دفعني لتأليف كتاب أطلقت عليه (مبادىء الكيمياء الحياتية) يمتاز ببساطته وسهولة موضوعاته معززا ذلك بالتركيب الكيمياوية المبسطة وقد تناول الماء والكاربوهيدرات والدهون والأحماض الامينية والنيوكليوتيدات والأنزيمات والفيتامينات والايض الحياتي أملاً أن أكون قد وفقت في وضع لبنة من لبنات البيت العلمي الكبير واضعاً خبرتي في تدريس المادة في الجامعات العراقية المختلفة في الدراسات الأولية والعليا ولسنين طويلة في خدمة أبنائي الطلبة وسالكي طريق العلم شاكراً جميع من أسهم بملاحظاته القيمة في إخراج هذا الكتاب ومن الله التوفيق .

الدكتور مظهر نبات عبد علي

الفصل الأول

مقدمة عن الكيمياء الحياتية



1

الفصل الأول

مقدمة عن الكيمياء الحياتية

introduction about biochemistry

يمكن تعريف الكيمياء الحياتية بأنها كيمياء الحياة أو هو العلم الذي يزودنا بالتفسير ألجزيئي للعمليات الحياتية وكذلك هو العلم الذي يهتم بدراسة العمليات ذات العلاقة بالكائنات الحية .

لقد تطورت الكيمياء الحياتية في الجزء الأخير من القرن التاسع عشر نتيجة لازدياد المعلومات وتوافرها بدأ التفكير بالتمييز بين الكائنات الحية وغير الحية.

تركز الجدل حول الاختلاف بين المركبات العضوية organic compounds وغير العضوية Inorganic compounds فمثلاً المواد التي يمكن الحصول عليها من مصدر غير حي تسمى غير عضوية بينما التي تم الحصول عليها من كائنات حية بصورة مباشرة أو غير مباشرة تسمى مركبات عضوية Organic .C.

في سنة 1828 استطاع العالم فوهلر من أنتاج مركب عضوي وهو اليوريا Urea من اصل غير عضوي واعتمادا على ذلك تم تصنيع مركبات أخرى عضوية من مركبات غير عضوية .

من السهولة ملاحظة الاختلاف بين الأشياء الحية وغير الحية إذ أن الأشياء الحية يمكن أن تتنفس وتتغذى وتنمو وتتكاثر بينما لا تمتاز الأشياء غير الحية بذلك ولغرض فهم الكيمياء الحياتية يكون من المناسب الأخذ بنظر الاعتبار أولا العناصر والمكونات التي تدخل في تركيب الكائنات الحية حيث أن الذرات

الغالبة في تركيبها هي H, C, S, P, O, N وهذه الذرات تؤلف جزيئات المواد الحية. وتوجد جزيئات المواد الحية بهيئتين وهما :

جزيئات المواد الحية الصغيرة Micro molecules

تشمل الأحماض الامينية والسكريات البسيطة والأحماض الدهنية وكذلك البيورينات والبايريمدنيات حيث أن هذه الجزيئات تمتلك أهمية حياتية مستقلة وتعمل كمكونات للجزيئات الحياتية الكبيرة Macro molecules والتي تشتمل على البروتينات ، السكريات المتعددة كالكلايكوجين, النشا, الدهون, الأحماض النووية والنيوكليوتيدات .

الخلية ونظامها الحياتي

بالرغم من أن الكائن الحي يبدو متجانسا في التركيب نسبيا ألا انه يمثل مجموعة من الوحدات المجهرية الدقيقة والتي تسمى بالخلايا (cells) وتعمل هذه الوحدات بتناسق تام لاستمرار الحياة للكائن الحي وبهذا فان الخلية تعد الوحدة الأساسية للحياة والتي يتم فيها المئات من التفاعلات الكيمياوية التي تحصل في الخلية الحية .

مكونات الخلية الداخلية

السايتوبلازم أو ما يسمى بالبروتوبلازم وتنتشر فيه مختلف أعضاء الخلية منها:

1. المايتوكوندريا Mitochonderia : - وتسمى محطات توليد الطاقة power houses of energy وتتكون كيميائيا من RNA, DNA, lipoprotein أما نشاطها الأنزيمي فيتمثل بوجود الأنزيمات والأنزيمات المساعدة التي تساعد في أكسدة الأحماض الشحمية fatty acids كما تتم فيها تفاعلات دورة كريبس وعملية الفسفرة التاكسدية وانتقال

الالكترونات إضافة ألى صنع البروتين كما يتم فيها دورة اليوريا urea, cycle دورة CO_2 وكذلك تصنيع DNA وRNA

2. اللايسوسومات Lysosomes: - تعد الأنزيمات من المركبات الرئيسية التي توجد فيها ويمكن إن تعتبر الأجسام الحالة فقاعات مملوءة بالأنزيمات مثل DNA ase and phosphotase والتي تلعب دورا هاما في الايض الحياتي :
3. الرايبوسومات : - تتكون بصورة رئيسية من البروتينات والـــ RNA ويمكن اعتبار الرايبوسومات هي المواقع التي يتم فيها تصنيع البروتينات.
4. جدار الخلية Cell wall : - حيث يكون في الخلية الحيوانية رقيقا أما في الخلية النباتية فيكون صلبا و يتكون من السكريات المتعددة مثل السليلوز أما بشكل عام سواء في الخلية الحيوانية أو النباتية فيتكون هذا الجدار من Lipoprotein وينشط بعملية نقل الايونات .
5. الشبكة الاندوبلازمية Endoplasmic reticulum : - يتميز نشاطها بعملية بلمرة الببتيدات في الرايبوسومات كما تساهم في الايض الحياتي للكبريت وبناء الكولسترول .

تحتوي الجزيئات الحياتية الكبيرة macro bio molecules على مجاميع فعالة Functional groups مثل Halid and, Sulfahydryl, Ether, Hydroxyl Aryl, carboxyl, Amine, Alkyl aldehyde, ketone أما أهم الأواصر فهي Glycosidic bonds, Diester phosphate bond ,N-gycosidic bonds ,Ester peptide bonds and

أما أهم التفاعلات التي تشارك فيها فهي : -

أ - تفاعلات الأكسدة Oxidation reaction والاختزال Reduction

ب - إزالة المجاميع الكاربوكسيلية Decarboxylation

ج - إزالة المجاميع الامينية .Deamination .R

د - نقل المجاميع الامينية .Transamination .R

هـ - التحلل المائي .Hydrolysis.'R

ز - الريسمية .Racemation.R

الماء واهميتة : -

يعد الماء من أكثر المكونات الخلوية وفرة ويعمل كمحيط مناسب للمركبات الموجودة في الخلية ويشكل الماء حوالي 70٪من الوزن الكلي لجسم الكائنات الحية ويمتلك الماء خواص كيميائية وفيزيائية فريدة من نوعها بحيث تلائم الأنظمة البايولوجية وهذة الخواص تعود ألى قطبية الماء واصرتة الهيدروجينية ويوجد الماء بحالتين : -

1 - الماء الحر

2 - الماء المرتبط

يستعمل الماء الحر لنقل كافة الأملاح والايونات أما الماء المرتبط فينتقل بأنواع من المركبات الحياتية كالبروتينات والأحماض النووية ويقوم بوظائف متعددة مثل:

1. التنظيم الحراري للجسم
2. نقل العديد من المكونات الغذائية
3. يتصف بالفعالية التأينية
4. مذيب تعتمد علية الكثير من فعاليات الجسم الكيميائية والفيزيائية.

صفات الماء المهمة : -

للماء عدد من الصفات الفيزياوية تعود لخواصه القطبية تتضمن درجة غليان عالية وحرارة كامنة للتبخر. أن ارتفاع درجة غليان الماء وارتفاع درجة انصهار الثلج وارتفاع الحرارة الكامنة تفسر وجود روابط (أواصر) هيدروجينية بين جزيئاته مقدارها $104,5^0$ بين (H-OH) علما بان ذرتي الهيدروجين تحمل شحنة موجبة ويحمل الأوكسجين شحنة سالبة حيث تتمكن جزيئات الماء بربط أربع جزيئات ماء آخرى في ترتيب رباعي Tetra hedra arrangement وهذا يؤدي ألى تكوين البلورة السداسية او ما يسمى Hexogonal للثلج حيث انه يكون رخواً وغير قوي وفية تجويف كبير نسبيا مما ينتج عن ذلك حجم نوعي كبير حيث يتمدد حجم الماء 9 ٪ عند انجمادة وهناك قاعدة شاذة في الماء وهي ان الاجسام تتمدد بالحرارة وتتقلص بالبرودة باستثناء الماء ففي درجة الحرارة مقدارها 4 م° تقل كثافة الماء ويزداد حجمة فيكون 1سم^3 من الماء في درجة الصفر المئوي اقل وزنا من الماء في درجة 3 م° بخلاف بقية الاجسام لذلك فالجليد اخف من الماء لذا يطفو على البحار والانهار ولولا هذا الشذوذ (بامرالله تعالى) لغاص كل ما يجمد في سطح الماء ورسب في القعر ولجمد مايزيحة الجليد الراسب ألى الاسفل وعلى هذا الاساس سينجمد البحر من اعلاه ألى أسفله فلا نرى في هذه الحالة حيوانا يتنعم في البحار والبحيرات ولماتت جميعها ولأمتنعت التجارة البحرية ولتعسرت الحياة البشرية فهل للطبيعة العمياء ان تفكر في حياة الحيوانات البحرية والتجارة البشرية ياترى ؟؟

تفكك الماء Dissociation : -

يعد الماء غير متأين كليا ولكن يحدث له تفكك جزئي كما موضح:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

والماء النقي يكون فيه عدد ايونات الهيدروجين مساوي لعدد ايونات الهيدروكسيل OH ويطلق على ناتج حاصل ضرب تراكيز ايونات الهيدروجين والهيدروكسيل بثابت التفكك للماء (KW)

$$KW = (H^{++}) \times (OH^-) = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}$$

أن جميع التفاعلات الحياتية تتم في محاليل مائية وتتأثر كليا بتركيز ايونات الهيدروجين والهيدروكسيل. أن المحلول الذي يحتوي على عدد متساوي من ايونات الهيدروجين وايونات الهيدروكسيل يسمى المحلول المتعادل واذا كان المحلول يحتوي على ايونات هيدروجين (H^+) اكثر من (OH^-) يسمى المحلول حامضي اما اذا كان يحتوي ايونات (H^+) اقل من (OH^-) فيسمى المحلول قاعدي.

الرقم الهيدروجيني والمحاليل المنظمة : - PH and buffers solutions

تتم التفاعلات الحياتية في محاليل مائية ابقيت قريبة من التعادل وذلك بواسطة وجود المحاليل المنظمة buffers التي هي مزيج من الحامض الضعيف وملح ذلك الحامض والحامض القوي مثل HCL يتفكك كليا بعكس الحامض الضعيف الذي يتفكك جزئيا وهذا التفكك يقل اكثر بوجود ملح الحامض. أن السوائل الخلوية للانسجة تكون منظمة(محافظة) بوجود املاح البيكربونات والفوسفات وكذلك بوجود التراكيز العالية من البروتينات .

آن افضل تعريف للأحماض والقواعد في الكيمياء الحياتية هي تعريف برونستيد Bronsted الذي عرف الحامض بأنه المادة التي تهب بروتون وعرف القاعدة بأنها المادة التي تستقبل بروتون ويوجد لكل حامض قاعدة مقترنة به Conjugated base كما يوجد لكل قاعدة حامض مقترن به Conjugated acid.

امثلة على الرقم الهيدروجيني:

اذا كان $(H^{+}) = (10^{-8})$ مول / لتر فكم الرقم الهيدروجيني للمحلول ؟

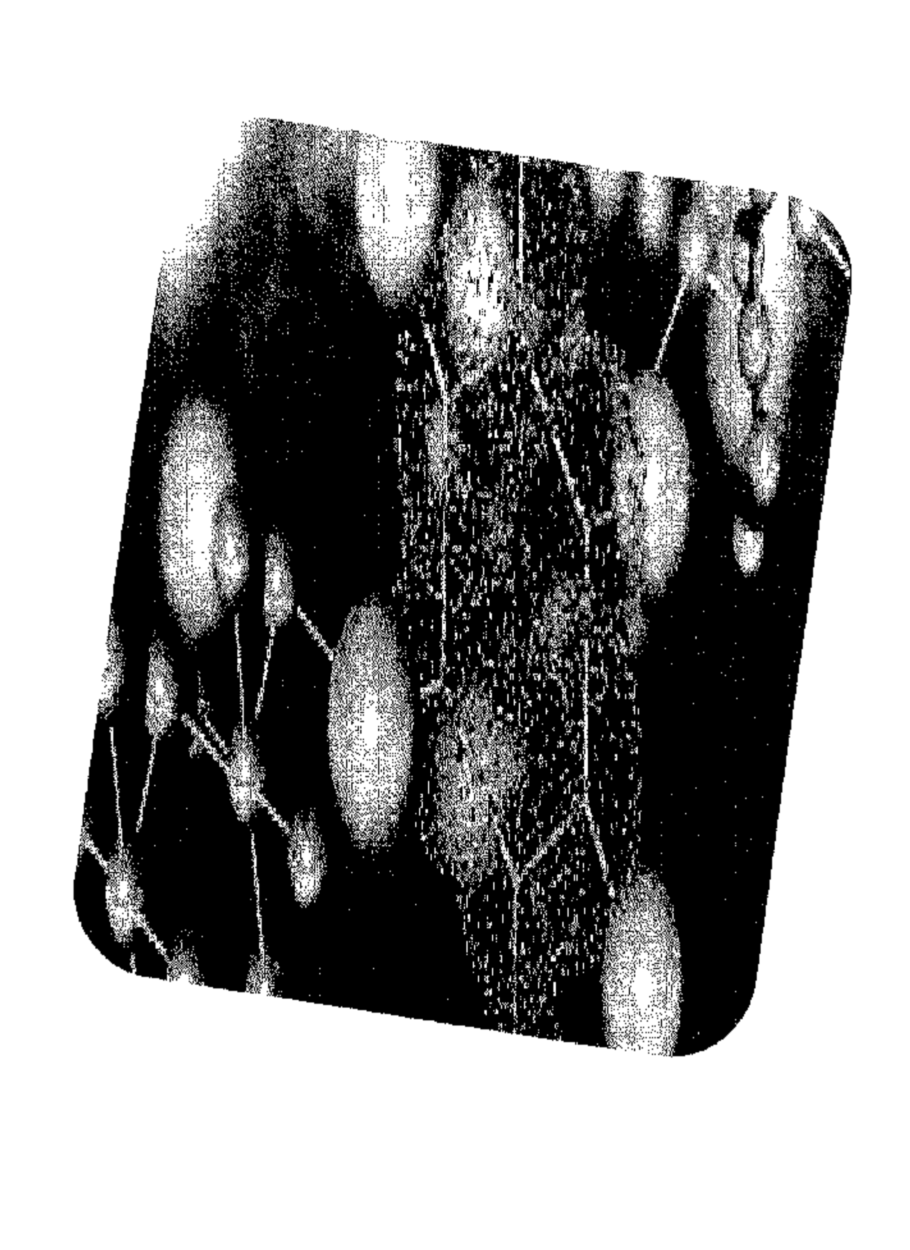
الجواب / $PH=Log10^{-8} = 8$

اما اذا كان $(H^{+}) = (10^{-6})$ مول / لتر

الجواب / $PH=Log10^{-6} = 6$

الفصل الثاني

الكاربوهيدرات



2

الفصل الثاني

الكاربوهيدرات Carbohydrates

تعريف الكاربوهيدرات Definition of carbohydrates

يمكن تعريفها كيمياويا بأنها الديهايدات او كيتونات متعددة مجموعة الهيدروكسيل او مشتقاتها ولو تمعنا قليلا في اسم الكاربوهيدرات لوجدنا أنها تعني (هيدرات الكاربون) او الكاربون المميه لا سيما أنها تتكون من عنصر الكاربون (C) والهيدروجين (H) والأوكسجين (O) وتكون نسبة الأوكسجين ألى الهيدروجين 1:2 اي كنسبتها في الماء ولا يعني هذا أن جميع المركبات التي تحتوي على هذه النسبة اضافة إلى الكاربون هي كاربوهيدرات وتمتلك الكاربوهيدرات الصيغة التركيبية العامة $(CH_2O)_n$

وهناك مركبات تمتلك نفس الصيغة التركيبية مثل الفورمالديهايد و CH_2Oاللاكتيك lactic acid $C_3H_6O_3$ لكنها لا تعد كاربوهيدرات هذا من ناحية ومن ناحية أخرى هناك مركبات مهمة مثل Glucose amine و Deoxy ribose تصنف ضمن الكاربوهيدرات الا أنه لا تنطبق عليها الصيغة التركيبية المذكورة سابقا .

أن الكاربوهيدرات تشكل الصنف الأهم من المركبات العضوية الطبيعية فهي واسعة الانتشار في أنسجة النباتات والحيوانات ولها وظائف مهمة في الكائن الحي حيث أنها مصدر للطاقة من خلال عملية الأكسدة والاحتراق كما أنها مصدر لذرات الكاربون لتخليق مكونات خلوية اخرى وتعتبر مخزن رئيسي للطاقة الكيمياوية مثل الكلايكوجين Glycogen وكذلك لها وظائف تركيبية في الخلايا والأنسجة حيث تدخل في تركيب جدار الخلية النباتية على هيئة سليلوز و ترتبط الكاربوهيدرات مع الببتيدات مكونة مركبات معقدة تعد

المكون الرئيسي لجدار الخلية البكتيرية كما تدخل الكاربوهيدرات في عملية توليد مكونات الخلية مثل الدهون lipids والأحماض النووية والبروتينات والأنزيمات .

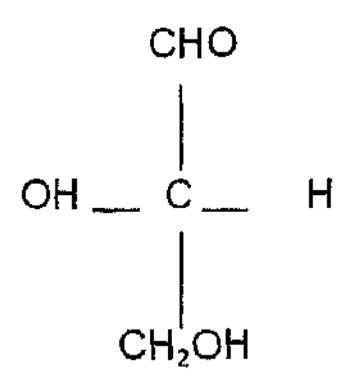
تصنيف الكاربوهيدرات classification of carbohydrate

يمكن تقسيم الكاربوهيدرات إلى :

1. سكريات أحادية (بسيطة) Mono saccharides or simple saccharides:

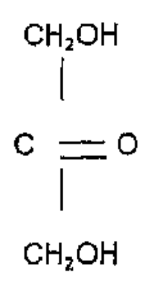
يمكن تعريفها بأنها مركبات لا يمكن أن تتحلل ألى جزيئات اصغر بالتحلل المائي وتكون عادة حلوة المذاق ذائبة بالماء وتوجد بشكل متبلور وتسمى السكريات والتي تحمل مجموعة الالديهايد تسمى بالسكريات الالديهايدية Aldoses أما السكريات التي تحمل المجموعة الكيتونية Ketones فتسمى السكريات الكيتونية. يمكن تقسيم السكريات الأحادية حسب عدد ذرات الكاربون ألى سكريات ثلاثية الكاربون Trioses, رباعية الكاربون Tetroses, خماسية الكاربون pentoses وسداسية الكاربون Hexoses إضافة إلى سباعية الكاربون Heptoses و إذا كانت مجموعة السكر الأحادي الالديهايد سميت بـ Aldose فإذا كانت ثلاثة ذرات الكاربون سميت Aldotriose اما اذا كانت أربعة ذرات سميت Aldotetrose وهكذا بالنسبة للاخرى. اما اذا كان السكر الاحادي الكيتوني يحوي ثلاثة ذرات كاربون فيسمى ketotriose واذا كانت أربعة ذرات كاربون فيسمى Ketotetrose وهكذا بالنسبة الاخرى .

أن ابسط سكر الديهايدي هو Glyceraldehyde كما هومبين في الشكل أدناه:



L-Glyceraldehyde

ابسط سكر كيتوني فهو Dihyroxy aceton كما مبين في الشكل ادناده:



Dihyroxy aceton

يختلف السكر الالديهايدي عن السكر الكيتوني بموقع مجموعة الكاربونيل (C=O Carbonyl group) فاذا كانت هذه المجموعة طرفية كان السكر الديهايدي كما موضح في الشكل ادناه:

H

C = O ⟵ مجموعة كاربونيل

H — C OH

CH_2OH

D-glyceraldehyde

اما اذا كانت المجموعة وسطية او في موقع اخر غير طرفي ففي هذه الحالة سيكون السكر كيتوني كما موضح في الشكل ادناه: -



Dihydroxy aceton

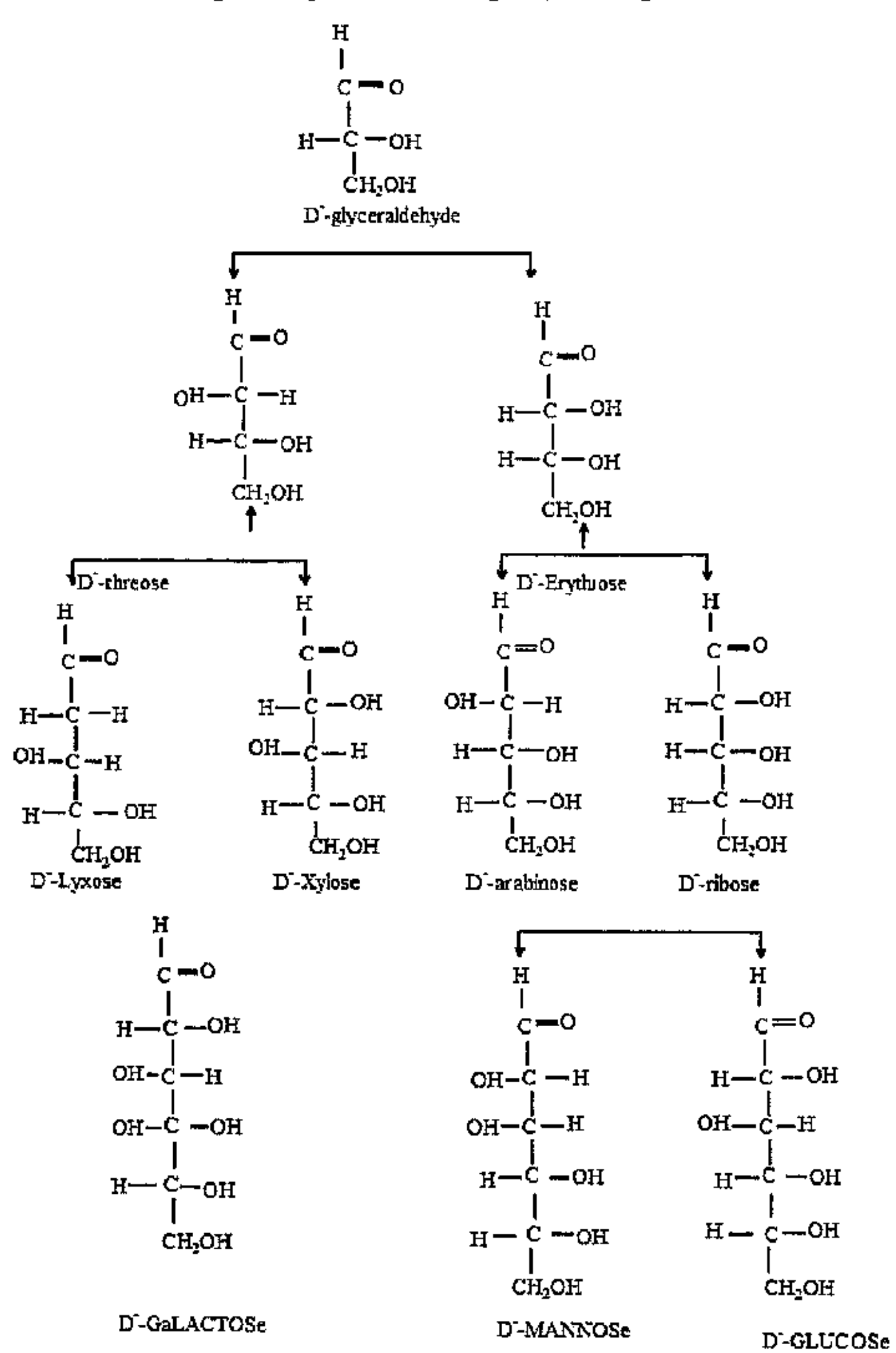
أن اكثر السكريات الأحادية الالديهايدية أنتشارا هو كلوكوز D-Glucose اما اكثر السكريات الكيتونية أنتشارا فهو الـ D-fructose.

التناظر الفراغي للسكريات الأحادية Steroisomerism of mono saccharides

المتناظرات الفراغية هي عبارة عن المركبات التي تمتلك نفس الصيغة التركيبية ولكنها تختلف في الترتيب الفراغي حول ذرات الكاربون فأن وجود ذرة كاربون غير متماثلة asymmetric carbon atom(وهي الذرة التي ترتبط بأربعة مجاميع مختلفة) تسمح بتكوين المتناظرات الفراغية ولقد وجد بأن جميع السكريات الأحادية باستثناء Dihydroxy acetone تحتوي على ذرة كاربون واحدة غير متماثلة على الأقل مثل D-glyceraldehyde ابسط سكر الديهايدي كما ذكرنا سابقا أما الرباعية الالديهايدية فتحتوي على اثنين والخماسية على ثلاثة ....الخ.

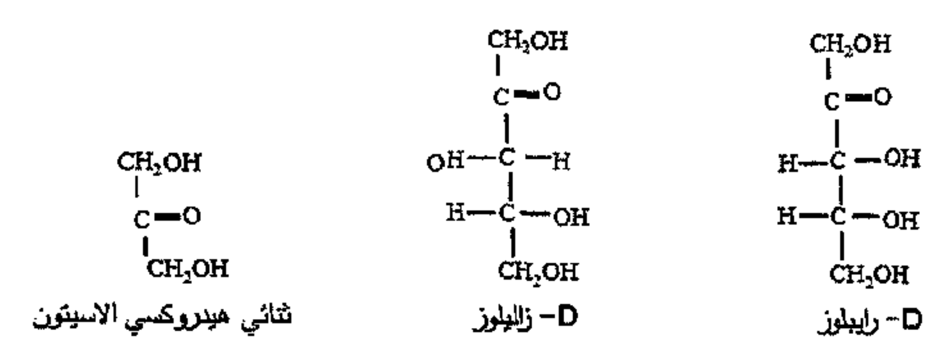
ويمكن تطبيق القانون التالي لمعرفة عدد المتناظرات الفراغية لأي سكر أحادي وهو 2^n حيث أن (2) هي ثابت و(n) يشير ألي عدد ذرات الكاربون غير المتماثلة ، فمثلا بما أن عدد ذرات الكاربون غير المتماثلة في glyceraldehydes هي واحدة فعند تطبيق هذا القانون سيكون 2^1 ويعني (2) أي أن عدد المتماثلات

هي النوع D والنوع L أما إذا كانت عدد ذرات الكاربون غير متماثلة في المركب (4) مثل Glucose فيكون 2^4 فيكون عدد المتناظرات الفراغية (16).



شكل (1): تراكيب بعض سكريات الالدوز والعلاقة فيما بينهما .

جدول (2): تراكيب بعض سكريات الكيتوز ketoses .



D- فركتوز

D- سيدوهبتلوز

يعد الثنائي هيدروكسي أسيتون هو المرجع أو المركب الأصلي لغرض تعيين الشكل الابعادي المطلق للسكريات الكيتونية وكذلك بالنسبة للـ D وL كليسر الديهايد يعد المركب الاصلي لغرض تعيين الاشكال الابعادية المطلقة للسكريات الالديهادية .

التدوير الضوئي optical rotation

يكون المركب المحتوي على ذرة كاربون واحدة غير متماثلة فعال ضوئيا أي أنه optically active أي أنه يدور الضوء المستقطب أما ألى اليمين أو اليسار ويصطلح على المركب الذي يدور الضوء ألي اليمين بـ Dextrorotary أما الذي يدور الضوء ألي اليسار فيسمى بـ Levorotary ويرمز للمركب الذي يدور الضوء المستقطب

ألي اليمين بالحرف d ويعطى العلامة الموجبة (+) أما المركب الذي يدور الضوء المستقطب ألى اليسار فيرمز له بالحرف L وبالعلامة السالبة (-) وأن هذين النوعين (L,d) يكونان صورة مرآة لبعضهما الأخر (mirror image).

الشكل الوضعي للسكريات الأحادية configuration of monosaccharide's

قام fischer عام 1981 بدراسة الشكل الفضائي للسكريات الأحادية والتي تتشابه ضوئيا وتختلف عن بعضها في التوزيع الفضائي للذرات والمجموعات نتيجة لعدم التناسق في بنائها الكيمياوي مكونة متشابهات (isomers) وجميع السكريات الأحادية تحتوي على متشابهات ضوئية (isomers) باستثناء ثنائي هيدروكسي الأسيتون وهذه المتشابهات توجد بصورتين هما (L وD) فإذا وجدت مجموعة الهيدروكسيل ألى اليمين عند ذرة الكاربون ما قبل الأخير يكون المركب من نوع D أما إذا كانت مجموعة الهيدروكسيل ألى اليسار عند نفس الذرة (أي ما قبل الأخيرة) كان المركب من نوع L كما في المثالين أدناه : -

أن معظم السكريات الأحادية التي تشترك في العمليات الايضية Metabolism للكائنات الحية هي من النوع D وأن أكثرها انتشارا هي-D ,D-galactose,D-mannose D-Glucose,D-Fructose, Ribulose D- Ribose

H | C ═ O | H — C — OH | CH_2OH	H | C ═ O | OH — C — H | CH_2OH
D-glyceraldehyde	L-glycer aldehyde

إذا اختلف سكران في الشكل الابعادي حول ذرة كاربون متخصصة واحدة فقط فهو Epimer الواحد للأخر وهكذا D-Glucose هو Epimer لـ -D

Galactoseبالنسبة لذرة الكاربون رقم (4) وكذلك فان D-Glucoseهو Epimer لـ D-mannose فيما يتعلق بذرة الكاربون رقم(2) كما هو موضح في الشكل أدناه: -

D–Glucose	D –mannose		D–Glucose	D–Galactose
CHO	CHO		CHO	H
					C ═ O
H — C — OH	OH— C — H		H — C — OH	H — C — OH
OH–C—H	OH–C—H		OH–C—H	OH–C—H
H—C —OH	H—C —OH	⟶	H—C —OH	OH-C —H
H— C—OH	H— C—OH		H— C—OH	H— C—OH
CH_2OH	CH_2OH		CH_2OH	CH_2OH

شكل ( ) التركيب الكيمياوي لاثنين من Epimer للـ D-Glucose

التراكيب الحلقية Ring Cycle forms : -

تكون السكريات الأحادية (سداسية الكاربون على الأغلب) شكلا أو تركيبا حلقيا عندما يكون المركب سائل وذلك بسبب تكوين مشتق الهيمي استايل Hemiacetal بالنسبة للسكريات الالديهايدية أو مشتق الهيمي كيتال بالنسبة للسكريات الكيتونية Hemiketal ويكون هذا المشتق مشابها لحلقة المركب العضوي الخماسي pyran في حالة السكريات الالديهايدية ويطلق على السكريات التي تحتوي على هذه الحلقة pyranose أما بالنسبة للسكريات الكيتونية (الفركتوز) فتكون مشتقا مشابهة لحلقة furan ويطلق على السكر الذي يحتوي هذه الحلقة بـ furanose يدعى التركيب الحلقي للسكريات الأحادية بصيغ Hawarth .



حلقة Furanose　　　　حلقة pyranose

يمكن للكلوكوز في هذا التركيب ان يوجد بشكلين آخرين وهما (α وβ) يتحول احدهما إلى الأخر لحين الوصول ألي حالة التعادل ويطلق على هذه الظاهرة بتغير أو تحول الدوران mutarotation فقد وجد أن محلول – D-glucoseα المحضر حديثا يظهر دورة نوعية تقدر بـ 112.2+ ويظهر محلول النوع الأخر من الكلوكوز المسمى β -D-glucose دورة نوعية تقدر بـ 18.7+ وان الدورة النوعية لكل منهما سوف تصل إلى 32.7+ حيث تستقر عند هذه القيمة بدون تغير.

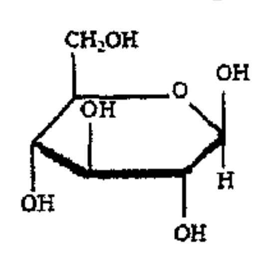
تتكون آصرة مابين ذرة الكاربون رقم (1) والتي تسمى ذرة الكاربون الأنوميرية Anomeric carbon atom حيث أنها تتكون بين مجموعة الالديهايد وذرة الكاربون رقم (5) وتسمى هذه الآصرة بالآصرة أو الجسر الاوكسيجيني (oxygen bridge) وفي هذه الحالة تضاف ذرة كاربون غير متماثلة أخرى

(asymmetric carbon atom) فتصبح عدد ذرات الكاربون غير المتناسقة (غير المتماثلة) خمسة فيصبح عدد المناظرات 2^5 =32 (isomers) أما في السكر الكيتوني (الفركتوز) فيكون عدد ذرات الكاربون غير المتماثلة (4) أربعة بدلا من ثلاثة وسيكون عدد المناظرات 2^4= 16 بدلا من ثمانية ويمكن توضيح ذلك كما في الشكل أدناه : -

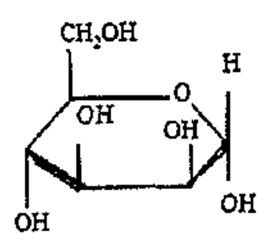
∝-D-glucose β -D-glucose β-D-Fructose α – D-fructose

يمكـن ملاحظـة أنـه يحصـل ارتبـاط مـابين ذرة الكـاربون رقـم (2) في السـكر الكيتوني والتي هنا تمثل مجموعة الكيتون وذرة الكاربون رقم (5) بآصرة اوكسيجينية أيضا كما في حالة السكر الالديهايدي الذي ورد سابقا. يمكن تمثيل التركيب الحلقي للسكريات السداسية الشائعة في الطبيعة كما هو مبين أدناه : -

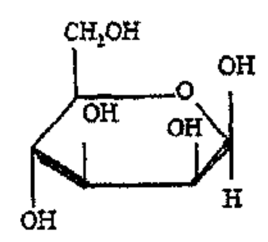
α – D- Glucopyranose



β –D- Glucopyranose

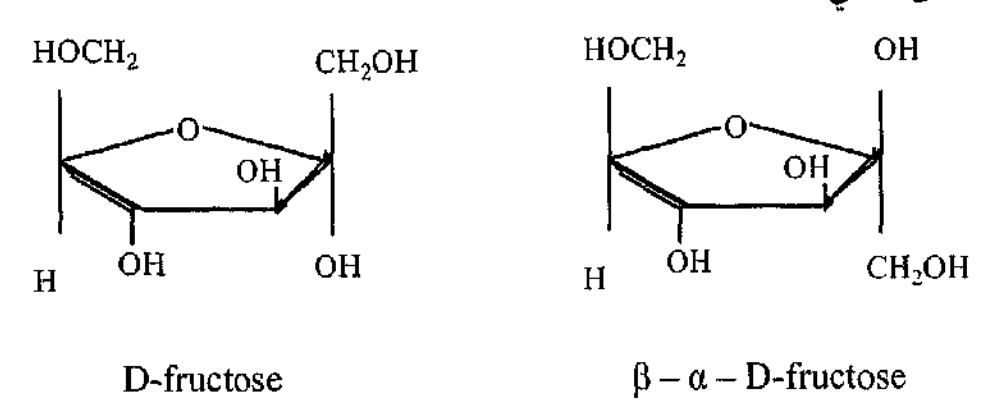


∝ manno pyranose



β-D- manno pyranose

أما السكر السداسي الكيتوني (فركتوز) فيمكن توضيحية حسب الشكل التالي:

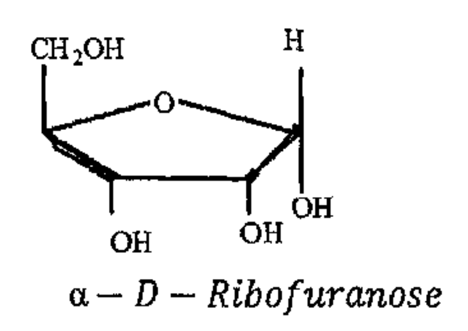


D-fructose $\beta - \alpha$ – D-fructose

السكريات خماسية الكاربون (Pentoses)

من السكريات الخماسية المهمة ذات الانتشار الواسع في الطبيعة هي :

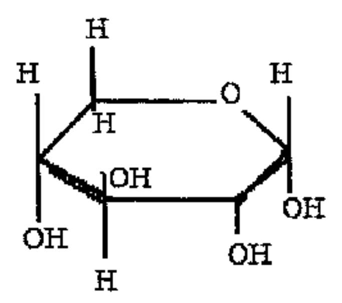
D-ribose, D-xylose, و L-arabinose وهي جميعا من السكريات الالديهايدية Aldoses أما السكريات الكيتونية الخماسية فهي مثل L-xylulose و D-Ribulose وينتج من تحطم الكلوكوز في مسار الفسفور كلوكانيت أما D-arabinose فانه يوجد في الصمغ العربي والخوخ والكرز أما Lyxose فيوجد في العضلات القلبية يدخل D-ribose في تركيب الحامض النووي RNA وبعض المرافقات الأنزيمية مثل FAD,NAD,ATP أما Deoxy ribose فيدخل في تركيب DNA.



$\alpha - D - Ribofuranose$

السكريات سداسية الكاربون Hexose

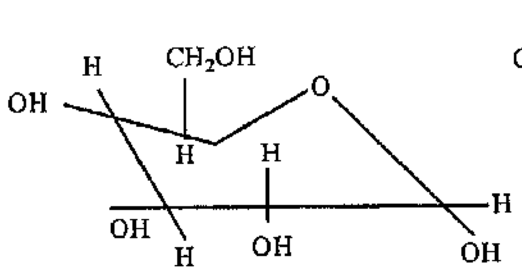
وهــي مثــل D-Glucose والنــاتج مــن تحلــل النشــا والســـكروز والمــالتوز واللاكتوز وهو من من المصادر المهمة للطاقة للدماغ وكريات الدم الحمراء أما الفركتوز فهو ينتج من تحلل السـكروز والأنيولين ويتحول في الكبد والأمعاء ألي سـكر الكلوكـوز ويوجد في الحالة الحـرة في السـائل المنـوي وهـو مصدر الطاقة في الحيامن أما الكـالكتوز فيوجد في الغدد اللبنية وهو احد مكونات السكريات الدهنية glycolipids والسكريات البروتينية أما المانوز فهو ينتج من تحلل نبات المانوزان والصموغ وهو يدخل في تركيب السكريات المتعددة المرتبطة بالالبومين والكلوبيولين وكذلك السكريات البروتينية ويوجد في زلال البيض .



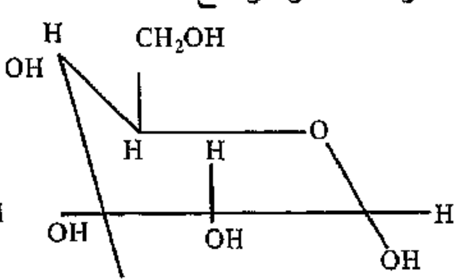
α – L – Xylopyranose

صيغ الكرسي والزورق للسكريات الأحادية

يمكـن أن يكتب التركيب الكيمياوي للسـكريات بهيئة زورق (سـلم) boat وكما هو موضح ادناه : -



α – D – Glucopyranose



β – D – Glucopyranose



السكريات الأحادية متشبعة السلسة :

أن أهم هذه السكريات هو (Apiose) والذي يوجد في أوراق البقدونس كما هو موضح في تركيبه : -

H
|
C=O
|
OHH_2C—C—OH
|
H—C—H
|
H—C—OH
|
CH_2OH ⟶ HammaeLOSe

H
|
C=O
|
H—C—OH
|
C—H
/ \
CH_2OH CH_2OH ⟶ Apiose

السكر الأحادي streptose الذي يدخل في تركيب المضادات الحياتية Antibiotics وكما موضح تركيبه أدناه :

H
|
C=O
|
H—C—OH
|
OHH_2C—C—OH
|
OH—C—OH
|
CH_3 ⟶ Streptose

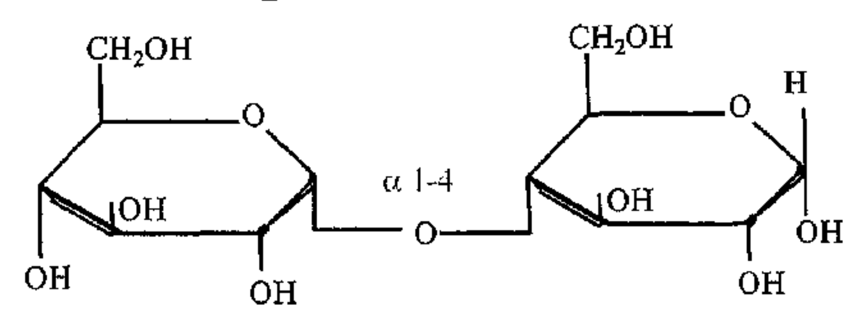
السكريات قليلة الوحدات Oligosaccharides

ينتج عند تحلله 2 -10 وحدات (جزيئات) من السكريات الأحادية تدخل السكريات الثنائية ضمن هذه المجموعة :

1 -السكريات الثنائية Disaccharides :من أكثر هذه السكريات انتشارا هو المالتوز Maltose و اللاكتوز Lactose والسكروز Sucrose

المالتوز Maltose **أو ما يسمى بسكر الشعير** Barely suger

تكون درجة حلاوته 35٪ وينتج كمركب وسطي عند تحلل النشا Starch بفعل أنزيم Amylase. يتكون المالتوز من جزيئتي كلوكوز مرتبطتان مع بعضهما بواسطة أواصر كلايكوسيدية Glycosidic Bonds من النوع $\alpha 1-4$ ويعتبر من السكريات الثنائية المختزلة Reducing Sugars حيث أن ذرة الكاربون الأنوميرية لأحدى وحدات الكلوكوز تكون حرة free أما الأخرى فتكون مقيدة blocked بواسطة الآصرة الكلايكوسيدية كما أنه (أي المالتوز) يكون من السكريات الثنائية متشابهة الوحدات أي Homodisacharides. يمكن أن يكون المالتوز بهيئة α او هيئة β لكون أن ذرة الكاربون الأنوميرية فيه تكون حرة وكما هو موضح في الشكل :



Maltose

وينتج المالتوز من هضم النشا بواسطة أنزيم Amylase أو التحلل ألحامضي للنشا أما السكر الأخر الثنائي الذي يشابه تركيب المالتوز هو السليوبايوز ويشابهه من حيث الوحدات (الجزيئات) الداخلة في تركيبه وهي D-Glucose ألا أنه يختلف عنه بنوع الآصرة حيث أنها تكون من النوع $4 - 1 - \beta$ وكما موضح في الشكل :

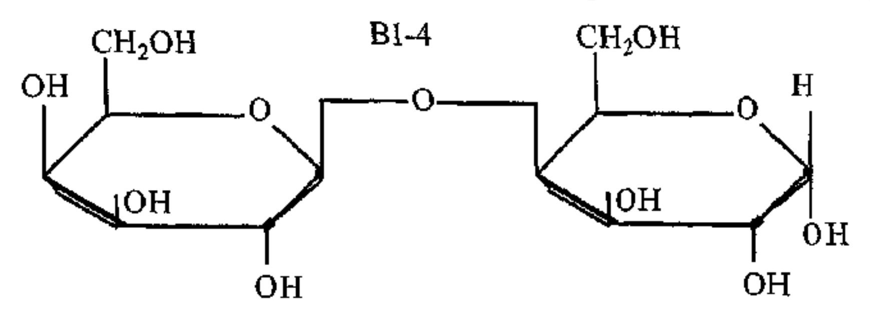
CeLLObiose

ينتج هذا النوع من السكر إثناء تحلل السكر المتعدد السليلوز Celluloseوهو أيضا من السكريات المختزلة لكون أن أحدى ذرات الكاربون الأنوميرية تكون حرة غير مقيدة .

اللاكتوز Lactose أو ما يسمى بسكر الحليب Milk Sugar

وهو من نوع السكريات مختلفة الوحدات Hetro disaccharides ويكون ذو درجة حلاوة 25٪ حيث أنه يتكون من وحدة كالكتوز D-Galactoseمرتبط بوحدة *D*-glucose بآصرة من نوع β ويسمى بسكر الحليب ويوجد في لبن الثدييات يمتاز اللاكتوز بقابليته الاختزالية الضعيفة لوجود ذرة كاربون أنوميرية حرة واحدة فقط أما الأخرى فتكون مرتبطة بآصرة من نوع β بين ذرة الكاربون رقم (1) لـ D-Galactose مع ذرة الكاربون رقم (4) لـ D-

Glucoseكما يمتاز اللاكتوز بقابليته على تدوير الضوء المستقطب ويمكن توضيح التركيب الكيمياوي لجزيئة اللاكتوز كما هو مبين :



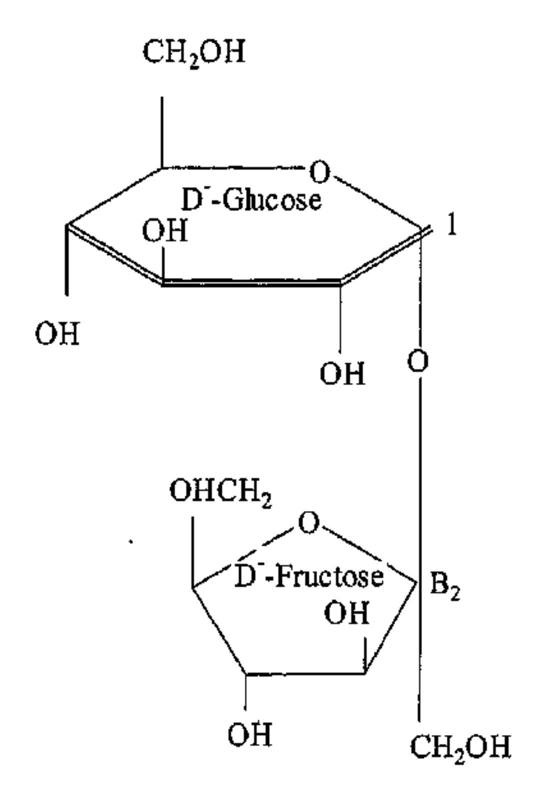
α - Lactose

السكروز Sucrose **أو ما يسمى بسكر القصب** Sugar cane

وهو سكر ثنائي مختلف الوحدات Hetrodisaccharide وتكون درجة حلاوته 100٪ يتكون من جزيئة (وحدة) كلوكوز -D مرتبطة مع جزيئة فركتوز بآصرة من نوع $\alpha1$ β2 بين ذرتي الكاربون الأنوميريتين لذا فأن هذا النوع من السكر يكون غير مختزل لكون ذرتي الكاربون الأنوميرتين تكون مقيدتين بالآصرة الكلايكوسيدية .يوجد السكروز في عصير النباتات وخاصة قصب السكر والبنجر السكري والأناناس وجذور الجزر .

أن السكروز هو أيضا سكر المائدة الذي نستخدمة يوميا وعندما نتناوله فأن أنزيم Suucrase الذي يوجد في الأمعاء يقوم بفصل الأواصر الكلايكوسيدية محررا الكلوكوز والفركتوز حيث يتم امتصاصها عبر الأمعاء ومن ثم يستخدمان في توليد الطاقة .

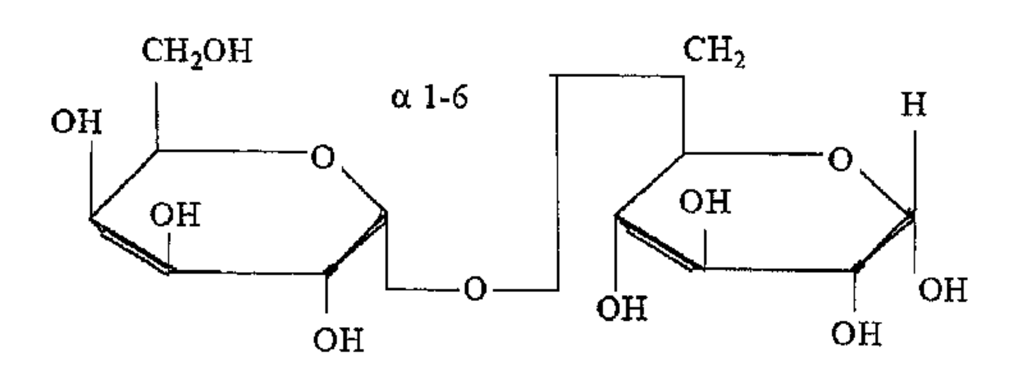
يمكن رسم التركيب الكيمياوي للسكروز كما هو موضح في الشكل التالي : -



Sucrose

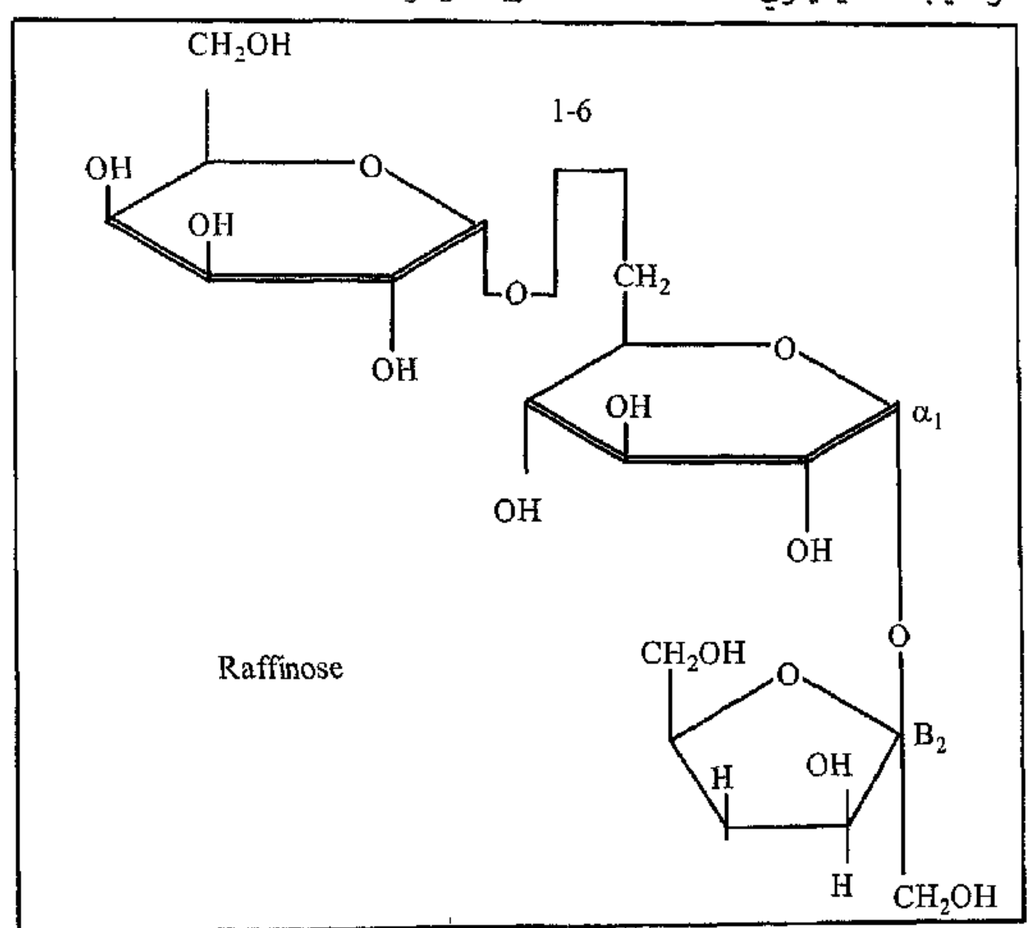
الماليبوز Melibiose

وهو عبارة عن سكر ثنائي يتكون من D-Glactose مرتبطا بآصرة كلايكوسيدية من نوع $\alpha 1 - 6$ مع D-Glucose كما موضح في الشكل أدناه



السكريات الثلاثية Trisaccharides

من أهم السكريات الثلاثية هي Melizitose ، Gentianose ، Raffinose يتكون الرافيتوز من Galactose+ Glucose+ fructose وهو من السكريات واسعة الانتشار ويوجد في نبات البنجر السكري أما *Gentianose* فيتكون من *D-FructoseGlucose++* *-D* أما سكر الـ*Melizitiose* فيتكون من السكريات التالية *D- +Fructose- D+ Glucose-DGlucose* فيما يلي التركيب الكيمياوي لأحد هذه السكريات وهو الـ Raffinose



السكريات المتعددة poly saccharides

وهي ذلك النوع من السكريات التي تتكون من عدد كبير من وحدات (جزيئات) السكريات الأحادية والتي يصل عددها الي عدة مئات أو عدة ألاف

والمرتبطة مع بعضها الأخر بواسطة أواصر كلايكوسيديةGlycosidic bonds من نوع α او β ووحدات السكريات الأحادية أما تكون متشابهة مثل النشا Starch و الكلايكوجين و السليلوز أو قد تكون هذه الوحدات مختلفة مثل الهيبارين وحامض الهاليويورنيك

النشا starch

يعد من السكريات المتعددة الخازنة للطاقة في النبات كما أنه مصدر غذائي مهم للأنسان والحيوان ويعمل النشا على تزويد الجسم بالطاقة لفترات طويلة بسبب بطئ عملية هضمة تتكون النشويات الطبيعية من نوعين من المركبات يمكن فصل احدهما عن الأخر النوع الأول هو amylose (الاميلوز) وهو يتكون من سلسلة طويلة مستقيمة linear غير متشعبة من وحدات الـــــ D-Glucose مرتبطة مع بعضها بواسطة أواصر كلايكوسيدية من نوع $\alpha 1-4$ وبصورة عامة فأنة لا يذوب في الماء .

ويتراوح الوزن الجزيئي للاميلوز بين بضعة الاف ألي 50.000 وتكون نسبة الاميلوز اقل من نسبة الاميلوبكتين في النشا الكلي حيث تتراوح بين 17 -30٪ من النشا الكلي في الذرة والرز و البطاطا وفي نباتات أخرى تتراوح نسبته بين 10 -20٪ يعطي الاميلوز لونا ازرقا مع اليود ويمكن رسم التركيب الكيمياوي للاميلوز كما هو مبين أدناه:

التركيب الكيمياوي للاميلوز

أما الجزء الثاني فهو الاميلوبكتين والذي يشكل نسبه 70 -80 ٪ من النشا الكلي بصورة عامة في النباتات وهو الذي يتكون من سلاسل مستقيمة من

D-Glucose ترتبط مع بعضها بواسطة أواصر كلايكوسيدية من نوع $\alpha 1-4$ وتستمر هذه السلسلة المستقيمة لحد 24 -30 وحدة من D-Glucose لتتفرع بأواصر من نوع $\alpha 1-6$ يكون الاميلوبكتين ألي حد ما أكثر ذوبانا في الماء من من الاميلوز ويعطي الاميلوبكتين لونا ارجواني احمر مع اليود يتحلل الاميلوبكتين عشوائيا عند معاملته بأنزيم $\alpha - amylase$ حيث أنه أي الأنزيم يحلل الأواصر $\alpha 1-4$ وليس $\alpha 1-6$ وينتج عن ذلك خليط متفرع وغير متفرع من السكريات قليلة الوحدات ويكون هذا الخليط غنيا بالأواصر $\alpha 1-6$ اما الأنزيم β -amylase فيحلل الاميلوبكتين من النهايات غير المختزلة لينتج عن ذلك وحدات متعاقبة من المالتوز وتستمر هذه العملية لحين الوصول إلى نقاط التفرغ لذا فأن الجزء المتبقي الناتج بعد التحلل غير الكامل للاميلوبكتين يسمى بالدكسترين Dextrins ، أما بالنسبة للاميلوز فيتحلل بأنزيم $\alpha - \text{amylase}$ وأنزيم amylseβ- حيث يقوم الأنزيم الأول بتحليل الاميلوز بصورة عشوائية لينتج خليطا من الكلوكوز والمالتوز بينما يقوم amylaseβ- بتحليل الامليوز لينتج عن ذلك المالتوز بصورة كاملة .

يمكن أيضا فصل الايسومالتوز(سكر ثنائي من نواتج التحلل غير الكامل للاميلوبكتين حيث أنه يتكون من آصرة من نوع $\alpha 1-6$ ، أدناه التركيب الكيمياوي للاميلوبكتين والايسومالتوز: -

CH_2OH CH_2OH CH_2OH

α 1-4 α 1-4

OH OH OH

OH OH OH

ISOmaltose

Amylopection

CH_2

CH

OH

السليلوز Cellulose

أن السيليلوز من أكثر مصادر الطاقة شيوعا في الطبيعة ويعد المادة الأساسية المكونة للنبات حيث أنه يشكل حوالي 50٪ من تركيب جدار الخلية النباتية ،كما أن الأخشاب التي نبني بها والأوراق التي نكتب عليها هي من السيليلوز والهيميسليلوز وهو من السكريات المتعددة ذات الوظائف التركيبية كما يعتبر القطن من أنقى مصادر السيليلوز لاسيما وأنه يحتوي على ما يقل عن 90٪ سليلوز يتألف السليلوز من وحدات (جزيئات) ذات سلسلة مستقيمة من D-Glucose ويختلف عن الاميلوز بكونه يرتبط بآصرة من نوع (β1- 4) ويتراوح عدد الوحدات الداخلة في تركيب السليلوز من 300 -15.000 وحدة (جزيئة) أن التحلل الكامل للسليلوز يعطي وحدات كلوكوز أما التحلل الجزئي partial hydrolysis فيعطي جزيئات سيلوبايوز Cellobiose هناك نوع من البكتريا تمتلك أنزيم Cellulase تعمل على شطر الأواصر الكلايكوسيدية (β1- 4) وتعتمد الحيوانات المجترة في هضمها للسيليلوز على هذه البكتريا التي توجد في جهازها الهضمي والإنسان يفتقر إلى هذا الأنزيم كما هو الحال في بقية الكائنات الحية عدا المجترات .كما تحتوي الحشرات المختلفة والقواقع

والبكتريا والفطريات والطحالب على أنزيم Cellulase ويكمن توضيح التركيب الكيمياوي لجزيئة السليلوز كما هو مبين أدناه في الشكل : -

التركيب الكيمياوي للسليلوز

تعمل الألياف غير المذابة (السليلوز) على تقليل الخطر من الإصابة بسرطان القولون وخفض نسبة الكولسترول في الدم .

الكلايكوجين Glycogen

يعد الكلايكوجين من السكريات المتعددة المتجانسة التي تقوم بوظيفة خزن الكلوكوز وبالتالي فهو مخزن للطاقة في جسم الحيوان حيث أن الكبد liver والأنسجة العضلية muscular tissues هي المواقع الرئيسية لتصنيع وتخزين الكلايكوجين في جسم الحيوان والكلايكوجين يشابه الاميلوبكتين في التركيب الكيمياوي إلا انه يكون أكثر تفرعا حيث انه يتفرع عند كل 10 -8 وحدات كلوكوز بآصرة من نوع $\alpha 1-6$ كما هي في الاميلوبكتين ويمكن أن يتحلل الكلايكوجين بفعل أنزيمي α, βamylase لينتج الكلوكوز والمالتوز على التوالي اضافة ألي تكون الديكسترين يعطي الكلايكوجين لونا احمر بنفسجيا مع اليود وتتراوح عدد وحدات الكلوكوز الداخلة في تركيب الكلايكوجين من 1800 -60.000 وحدة يمكن الرجوع ألى التراكيب الكيمياوي للاميلوبكتين المشابه للتركيب الكيمياوي للكلايكوجين عدا أن عدد التفرعات تكون أكثر في الأخير .

سكريات متعددة أخرى Other polysaccharides

أن الدكستران Dextran هو من السكريات المتعددة المكونة من D-Glucose فقط المرتبط مع بعضة بواسطة أواصر كلايكوسيدية من نوع $\alpha1-6$ ويوجد هذا النوع من السكريات في البكتريا والخمائر .

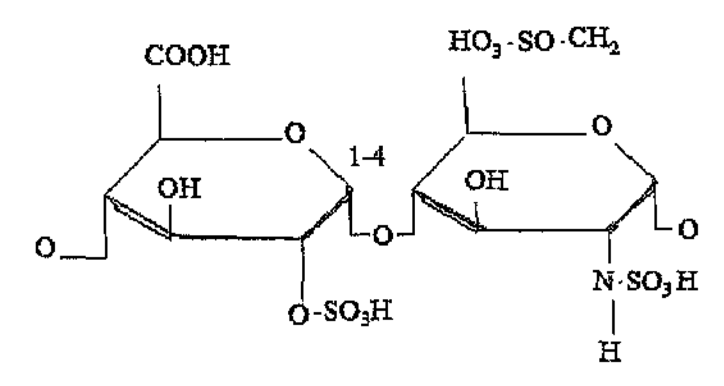
من السكريات المتعددة الأخرى هو fructans ، levans وكذلك Inulin أما المانان Mannans فهذا يتكون من وحدات D-mannose ويكون موجودا في البكتريا والخمائر كذلك فهناك arabinans وهو من السكريات المتعددة التي تتكون من وحدات السكر الخماسي arabinose أما الهيميسليلوز فهو من السكريات المتعددة المتجانسة التي تتكون من وحدات D-Xylose المرتبطة مع بعضها بواسطة الأصرة الكلايكوسيدية من نوع $\beta1-4$ اما السكر المتعدد الكايتين chitin هو عبارة عن المادة الصلبة التي تغطي أجسام الحشرات وأنسجة الفطريات وتتكون من وحدات متعاقبة من N-acetyl-D-glucose .أما حامض البكتيك pectic acid فيتكون من methylester, D- galactouronic acid من السكريات المتعددة الأخرى هو(lignin) ويأتي بالمرتبة الثالثة من حيث انتشاره بعد السليلوز والهميسليلوز يقاوم اللكنين التحلل بفعل الحوامض ألا انه يذوب في القلويات ويكون تركيبة حلقي. الاكار يعد أيضا من السكريات المتعددة والتي تعد وسط غذائي للفطريات .

السكريات المتعددة غير المتجانسة Hytropoly saccharides

تختلف السكريات المتعددة غير المتجانسة عن المتجانسة بكونها بوليمرات تتألف من أكثر من نوع واحد من الوحدات الكاربوهيدرانية ومن أهم أنواعها السكريات المتعددة المخاطية mucopoly saccharides مثل الهيبارين وحامض الهاليبيورنيك. ومن الأنواع الأخرى هو سكر الكوندروتين وكذلك الاصماغ Gums .

الهيبارين

هو عبارة عن سكر متعدد مخاطي حامضي يحتوي على مجموعة كبريتات ويوجد عادة في معظم الخلايا ويعتبر مادة مضادة لتخثر الدم anticoagulant factor وتتكون من وحدات متكررة هي عبارة عن حامض كلوكويورنيك -2 -سلفات مع -2-N، و -Glucoseamine-6 Sluphate sulphate. يمثل الشكل التالي التركيب الكيمياوي للهيبارين



GLucouronic -2 – sulphate GLucose amino _ 6 – suphate 2 -N – Suphate

الهيبارين

أما حامض الهاليويورنيك فهو عبارة عن وحدات مكررة من -D Glacouronic acid مع السكر الاميني N-acetyl-D-Glucose يرتبطان مع بعضهما بواسطة آصرة من نوع B1-3 والذي يرتبط مع الوحدة المعادة بواسطة آصرة من نوع B1-4 يكون حامض الهاليويورنيك ذو لزوجة عالية بسبب وزنه الجزيئي العالي والذي يصل ألي عدة ملايين ويعمل كمادة لاصقة مابين الخلايا في الأنسجة الرابطة Conective tissues ويمكن إيضاح التركيب الكيمياوي لحامض الهاليويورنيك كما هو مبين في الصفحة الآتية.

COOH CH_2OH B 1-3 O H OH OH OH OH O N — C — CH_3

((التركيب الكيمياوي لحامض الهاليويورنيك))

الكوندروتين Chondrotin

وهو من السكريات غير المتجانسة والتي تشابه التركيب الكيمياوي لحامض الهاليويورنيك عدا انه يحتوي على السكر الامينتي N-acetyl-D-galactose amine يعد الكوندروتين احد مكونات الاغلفة الخلوية ويعد من المكونات التركيبية الأساسية للغضاريف والأوتار والعظام .

مشتقات السكريات الأحادية Derivatives of mono saccharides

1 - الأحماض السكرية Sugaracids

تتكون هذه الأحماض عندما تتأكسد مجموعة الالديهايد في السكر السداسي إلى مجموعة كاربوكسيل حيث تتكون أحماض الدونية aldonic acids عندما تتأكسد ذرة الكاربون رقم (1) فقط أما عندما تتأكسد ذرة الكاربون رقم (6) تتكون أحماض يورونية Uronic acids وعند تأكسد ذرة الكاربون (1،6) تتكون أحماض الدارية Aldaric acids كما في الأمثلة التالية:

D`-glucose		D`-gluconic acid		D`-glucouronic acid		D`-glucaric acid
CHO		COOH		CHO		COOH
H—C—OH		H—C—OH		H—C—OH		H—C—OH
OH—C—H		OH—C—H		OH—C—H		OH—C—H
H—C—OH	⟶	H—C—OH	⟶	H—C—OH	⟶	H—C—OH
H—C—OH		H—C—OH		H—C—OH		H—C—OH
CH_2OH		CH_2OH		COOH		COOH

2 -السكريات الكحولية Alcoholic sugars

عندما تختزل ذرة الكاربون الأولى (مجموعة الالديهايد) في السكر السداسي الالديهايدي فسوف تتحول ألى مجموعة كحول أولي ويتكون سكر كحولي كما موضح في المثال التالي:

D`-glucose		D`-Sorbitol		D`-mannitol
CHO		CH_2OH	وعندما تختزل مجموعة الالديهايد في المانوز	CH_2OH
H—C—OH		H—C—OH		OH—C—OH
OH—C—H	عملية اختزال	OH—C—H		OH—C—H
H—C—OH	⟶	H—C—OH		H—C—OH
H—C—OH		H—C—OH		H—C—OH
CH_2OH		CH_2OH		CH_2OH

وهكذا بالنسبة للفركتوز وكذلك الكالكتوز الذي ينتج منه السكر الكحولي Dulcitol .

3 - السكريات الامينية

تحل في هذا النوع مجموعة الأمين محل مجموعة (OH) على ذرة الكاربون رقم (2) كما هو موضح في الشكل التالي :

CHO
H — C — H_2N
OH — C — H
H — C — OH
H — C — OH
CH_2OH

→

CHO
H_2N — C — H
OH — C — H
H — C — OH
H — C — OH
CH_2OH

CHO
H — C — H_2N
OH — C — H
OH — C — OH
H — C — OH
CH_2OH

D -GLUcose amine D -Mannose amine D -GaLactose amine

يوجد الكلوكوز أمين في السكريات المتعددة مثل الكايتين أما الكالكتوز أمين فيوجد في السكر المتعدد (الاكار) والغضاريف ويمكن القول أن العديد من المضادات الحياتية Antibiotics مثل Erythrotrycin والـ Carbomycin تدخل في تركيبها السكريات الامينية حيث أن فعالية هذه المضادات تعود ألي السكريات الامينية الداخلة في تركيبها .

4 - أسترات حامض الفسفوريك

تتكون نتيجة تفاعل السكر الأحادي السداسي مع حامض الفسفوريك حيث تتكون سكريات مفسفرة والتي تلعب دورا أساسيا ومهما في العمليات الايضية للكاربوهيدرات كما موضح في الأمثلة التالية:

Glucose-6-Phosphate

Glucose-1,6-Phosphate

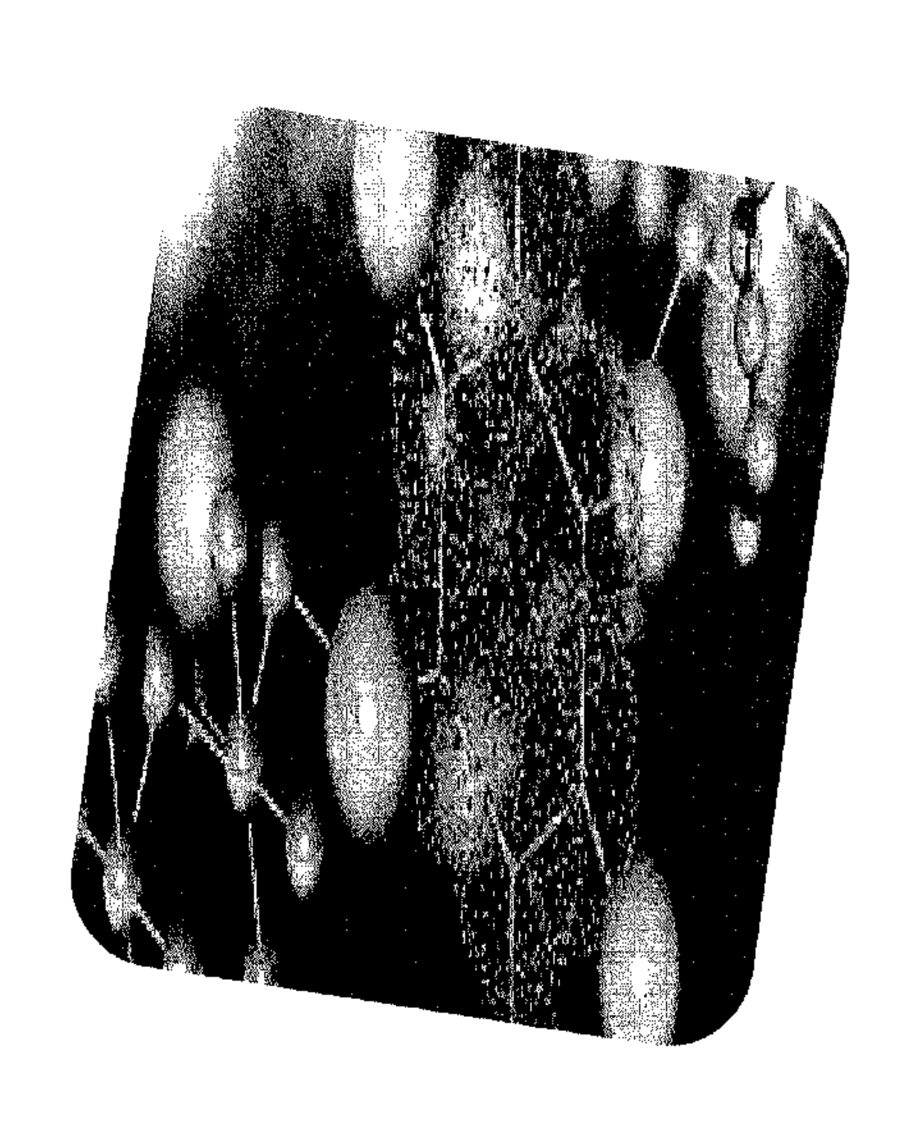
Fructose 1,6-Phosphate

Fructose-6- phosphate

وهكذا بالنسبة لبقية السكريات الأحادية مثل المانوز والكالكتوز تتم العملية بنفس الطريقة .

الفصل الثالث

الأحماض الامينية



3

الفصل الثالث

الأحماض الامينية

هي مركبات عضوية مكونة من مجموعة كاربوكسيل ومجموعة امين على الأقل إضافة ألي مجموعة (R) الجانبية وتعد الأحماض الامينية الوحدات البنائية أو التركيبية للبروتينات Structural units of proteins .

أن الأحماض الامينية التي تنتشر في الكائنات الحية هي (20) حامض من نوع ∝ لذلك تسمى بـ

$-minoacids$ ∝ ويمكن رسم التركيب الكيمياوي العام او الصيغة الكيميائية العامة للحامض الاميني تعد الأحماض الامينية المصدر الأساسي لبناء جميع أنواع البروتينات كما أنها مواد أولية في بناء الهرمونات والقواعد النايتروجينية والفيتامينات .

الصيغة العامة للحامض الاميني ⟵

$$R-\underset{\underset{H_2N}{|}}{CH}-COOH$$

H_2N ↓ مجموعة أمين

$COOH$ ↘ مجموعة كاربوكسيل

أن الصيغة الكيميائية والفيزيائية للحامض الاميني تعتمد على مجموعة (R) فهي أما تكون حامضية آو قاعدية أو قطبية أو اليفاتية ....الخ. لذا فان ما يميز حامض أميني عن أخر هي هذه المجموعة. والتي تعد هوية الحامض الاميني وتسمى بالأحماض α وذلك لان مجموعة الأمين تقع على ذرة الكاربون المجاورة لمجموعة الكاربوكسيل. أن ابسط حامض أميني The simplest amino acids هو الكلايسين Glycineوالذي تكون مجموعة (R) هي عبارة عن ذرة هيدروجين (H) كما هو موضح في الشكل :

H—CH—COOH

H_2N

Glycine

الفعالية البصرية للأحماض الامينية Optical activity of amino acids

تحتوي جميع الأحماض الامينية على ذرة كاربون غير متماثلة Asymmetric carbon atom باستثناء الكلايسين لذلك فهي يمكن أن تكون بشكل D أو L ويمكن اخذ الحامض الاميني Alanine كمثال لذلك والذي يكون مشابها للسكر الأحادي Glycer aldehyde الذي اخذ كمثال في السكريات الأحادية كما هو موضح في الأشكال التالية :



D- glyceraldehyde L-glyceraldehyde



إن الأحماض الامينية الشائعة التي توجد في الكائنات الحية تكون من النوع L وليس D كما هو في السكريات التي تناولناها في الفصل السابق لذا

فـان الأحمـاض الامينيـة جميعـا باسـتثناء الكلايسـين يمكـن أن تـدور الضـوء المستقطب إلى اليمين أو اليسار أي يمكن أن تكون ذات علامة (+) أو (-) تبعا لتدوير الضوء المستقطب والسبب أن الكلايسين لا يحتوي على ذرة كاربون غير متماثلة.

الخصائص الحامضية –القاعدية للأحماض الامينية

The acid-base properties of amino acids

تمتلك الأحماض الامينية خاصية الأحماض الضعيفة weak acids أو القواعد الضعيفة weak alkalines وذلك لأنها تحتوي على مجموعة كاربوكسيل واحدة ومجموعة أمين واحدة على الأقل ويطلق على المواد التي تتاين حامضيا و قاعديا في نفس الوقت في المحاليل المائية بالمواد ذات التفاعلين أي امفوتيرية Amphoteric فمثلا الحامض الاميني Glycine تتاين كلا المجموعتين الحامضية والقاعدية في المحاليل لتكون ايونات ثنائية القطب أو ما يسمى بـ (Zwitter Ion) ويكون جزيء الكلايسين متعادل كهربائيا عند ph=7.0 كما في المثال أدناه :

$$\begin{array}{c} H — CH — COO^{-} \\ | \\ NH_3^{+} \end{array}$$

Zwitter Ion ايون هجين

حيث انه سوف لا ينجذب هذا الايون نحو إي من القطبين الموجب والسالب وتسمى هذه النقطة بنقطة التماثل الكهربائي Isoelectric point (PI). حيث أن للبروتين له نقطة تعادل كهربائي معينة وله قابلية على معادلة الأحماض والقواعد لكونه يتكون من أحماض امينية لذا فان هذه الخصائص تمكن البروتينات من أن تعمل كمواد منظمة (حافظة) Buffer في الدم أو في سوائل الجسم الأخرى .

تصنيف الأحماض الامينية Classification of amino acids

يمكن تصنيف الأحماض الامينية اعتمادا على مجموعة R الجانبية إلى :

1 - أحماض امينية اليفاتية Aliphatic amino acids

2 - أحماض امينية قاعدية Acidic amino acids

3 - أحماض امينية قاعدية Basic amino acids

4 - أحماض امينية كبريتيدية Sulfaric amino acids

5 - أحماض امينية واميداتها acids –base amino acids

6 - أحماض امينية اروماتية Aromatic amino acids

1 - الأحماض الامينية الاليفاتية

وتشمل : - ,ALanine, Glycine, valine, leueine, Isoleucine serine, threonine, بصورة عامة تكتب مختصرات الأحماض الامينية وهي عبارة عن الأحرف الثلاثة الأولى علما بأنه يمكن كتابة المختصر بحرف واحد فقط .

GLycine $H—CH(NH_2)—COOH$ Gly

Alanine $CH_3—CH(NH_2)—COOH$ Ala

Valine $(CH_3)_2CH—CH(NH_2)—COOH$ val

Leucin e $(CH_3)_2CH—CH_2—CH(NH_2)—COOH$ LeU

ISOLeUecine

$$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH(H_2N)-COOH$$

ILe

Serine

$$CH_2(OH)-CH(H_2N)-COOH$$

Ser

Threonine

$$CH_3-CH(OH)-CH(H_2N)-COOH$$

Thr

2 -أحماض امينية حامضية.

AsPartic acid (Asp)

$$HOOC-CH_2-CH(H_2N)-COOH$$

GLutamic acid(Glu)

$$HOOC-CH_2-CH_2-CH(H_2N)-COOH$$

3 -أحماض امينية حامضية واميداتها (حامضية قاعدية)

$$H_2N-C(=O)-CH_2-CH(H_2N)-COOH$$

ASPargine (Asn)

$$H_2N-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-\underset{\underset{H_2N}{|}}{CH}-COOH$$

GLUtamine (GLn)

4 - أحماض امينية قاعدية .

$$H_2N-(CH_2)_4-\underset{\underset{H_2N}{|}}{CH}-COOH$$

Lysin e (Lys)

$$\overset{\overset{H_2N}{\|}}{\underset{\underset{NH}{\|}}{C}}-NH-(CH_2)_3-\underset{\underset{H_2N}{|}}{CH}-COOH$$

Arginine (Arg)

5 - أحماض امينية كبريتيدية

$$CH_3-S-(CH_2)_2-\underset{\underset{H_2N}{|}}{CH}-COOH$$

Methionine(Met)

$$\underset{\underset{SH}{|}}{CH_2}-\underset{\underset{H_2N}{|}}{CH}-COOH$$

Cystein(cys)

$$\begin{array}{l} \quad\;\; H_2N \\ \quad\;\;\; | \\ CH_2-CH-COOH \\ | \\ S \\ | \\ S \\ | \\ CH_2-CH-COOH \\ \quad\;\;\; | \\ \quad\;\; H_2N \end{array}$$

Cystine(cys-cys)

يسمى أيضا dicystein

ملاحظة: لا يعد (cys-cys) ضمن الأحماض الامينية العشرين

6 -أحماض امينية اروماتية

CH_2 — CH — COOH
H_2N

Phenylalanine(Phe)

OH — CH_2 — CH — COOH
H_2N

Tyrosine(Tyr)

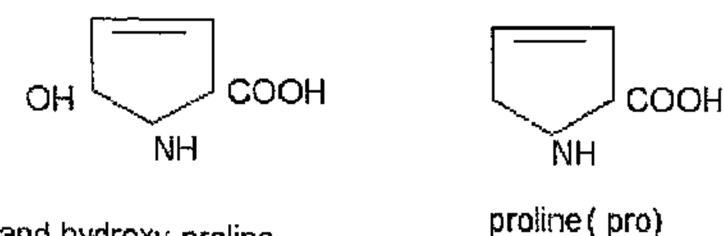
CH_2 — CH — COOH
H_2N
NH NH
H

Histidine(His)

CH_2 — CH — COOH
H_2N
NH

Tryptophan (Trp)

وكذلك توجد ضمن الأحماض الامينية الاروماتية أحماض الـــ Imino حيث أنها تحتوي على مجموعة أمين ثانوي بدلا من مجموعة الأمين الأولى التي توجد في جميع الأحماض الامينية سابقة الذكر ومن أحماض الـــ Imino هما الحامضان : -



proline and hydroxy proline   proline (pro)

Hydroxy prolin (Hyp)

ولا يعد Hyp ضمن الأحماض الامينية البروتينية العشرين سابقة الذكر

<u>الأحماض الامينية النادرة الموجودة في البروتين</u>

بالإضافة ألي الأحماض الامينية العشرين التي توجد في البروتين هناك عدد قليل من الأحماض الامينية توجد في بعض البروتينات المتخصصة وهي تشتق عادة من الأحماض الامينية الموجودة في البروتين ومن هذه الأحماض

4-hydroxy proline ويشتق عادة من البرولين 5-hydroxy lysine ويشتق عادة من الايلاستين ويوجد في البروتين المسمى ايلاستين Elastin كذلك هناك الحامض الاميني المشتق مثيل لايسين وكذلك الفوسفوسيرين .

$$^{-}O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{^{-}O}{|}}{P}}-O-CH_2-\underset{\underset{H_3N}{|}}{CH}-COOH$$

phosphoserine

$$H_2N-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-\underset{\underset{H_2N}{|}}{CH}-COOH$$

5- hydroxyl lysine

الأحماض الامينية غير البروتنيية

لا تدخل هذه الأحماض في بناء البروتينات بل توجد في مصادر خاصة بشكل منفرد أو مرتبط مع مركبات أخرى

1 - بيتا $\beta - alanine$

$\beta - alaninpropionicacid$

$$H_3\overset{+}{N}-CH_2-CH_2-CO\overset{-}{O}$$

يوجد ضمن تركيب حمض الـ pantothenic وكوانزيم A .

2- Yamino butric acid

$$H_3\overset{+}{N}-CH_2-CH_2-CH_2-CO\overset{-}{O}$$

وتوجد في كثير من النباتات ،المخ ،الرئة ،والقلب

3 - $\alpha - aminoburicacid$

$$CH_3-CH_2-CH(NH_2)-COOH$$

ينتشر في مستخلصات المخ لمختلف الحيوانات

4 - $\alpha - aminoadipicacid$

$$HOOC-CH_2-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$$

مركب وسطي لتفاعلات مركبات جدر خلايا بعض أنواع البكتريا للحمض الاميني لايسين .lysin

5 - $\alpha, \epsilon - diaminopimelicacid$

$$HOOC-CH(NH_2)-CH_2-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$$

هو المركب الوسطي لتفاعلات مركبات جدر خلايا بعض أنواع البكتريا للحمض الاميني lysine

6 - creatine

يتحول ألى فوسفوكرياتين وتقوم بعملية خزن الطاقة في الجسم

7 - وهي الأحماض التي تتكون أثناء العمليات الحياتية للامونيا حيث يتم التخلص من المركب الأخير بشكل اليوريا

$$H_2N-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{N}-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{NH_3^+}{|}}{CH}}-COO^-$$

Citrulline

$$\propto -amino - o - carbamido - n - valericacid$$

(الكبد والرقي)

8 - Ornithine

مركب وسطي في مركبات اليوريا

$$H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{NH_3}{|}}{C}}-COO$$

Ornithine

مركب وسطي في دورة اليوريا

9 -

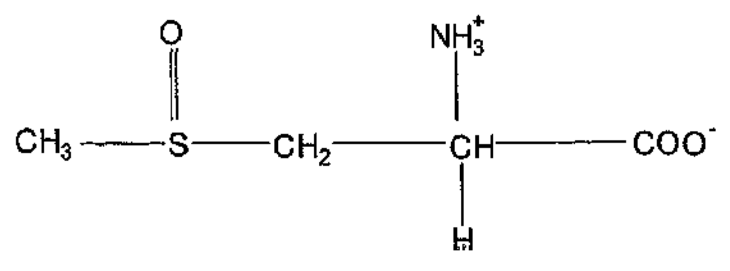
Lanthionine

NH_3^+
CH_2 — C — COO^-
S
NH_3^+
CH_2 — C — COO^-
H

$\beta - amino - \beta - carboxyethylsulfide$

(يتكون نتيجة التحلل المائي للبروتين كيراتين)

S-methyl cysteine sufoxide

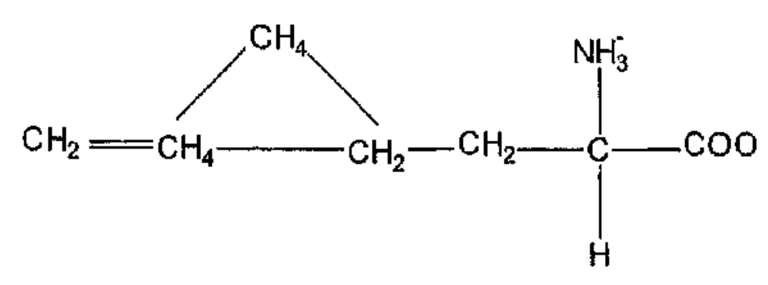


(في النباتات العليا)

Hypoglycine - 11

$\propto -amino - methylene\ cyclo\ propan\ propionic\ acid$

(Bilighia Sapida)



Alliin -12

$$CH_2{=}CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{S}}-CH-\overset{NH_3^+}{\overset{|}{C}}-COO^-$$

S-allycysteine sulfoxide (في النباتات العليا)

Pantothenic acid - 13

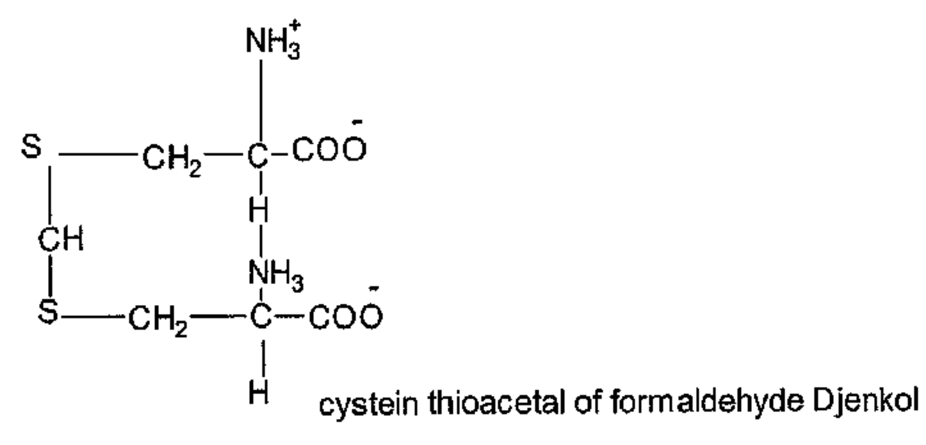
وهو احد فيتامينات مجموعة B

$$OH-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}}}-\underset{OH}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{CH}}}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{N}}-CH_2-CH_2-COOH$$

$\propto -y - dihydroxy - \beta - \beta - dimethyl\ butyryl$

Djenkolic acid - 14

يوجد في الفطريات



cystein thioacetal of formaldehyde Djenkol

15 -Canavanine

$$H_2N-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{N}}-O-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{H}{\underset{|}{\overset{NH_3}{\overset{|}{C}}}}-COO^-$$

Canavanine

∝ — amino-γ-guanidiinoxy-n-butyric acid

16 -ergothioneine

$$HC=C-CH_2-\overset{H}{\overset{|}{C}}-COO$$

(imidazole ring: HC=C–N–C(SH)–N)

17 - ergothioneine (يوجد في فطر Ergot، الخلايا الحمراء)

18 - Dihydroxy phenyl alanine (في بذرات بعض أنواع الفاصوليا)

$$HO-C_6H_3(OH)-CH_2-\underset{H}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-COO$$

∝-amino-B-3,4-dihydroxy phenyl propionic acid

19 -3-Iodotyrosine (في الغدة الدرقية)

$$HO-C_6H_3(I)-CH_3-\overset{NH_3^+}{\overset{|}{C}}-COO$$

20 - 3,5,3-triiodo thyronine (في الغدة الدرقية)

$$HO-C_6H_2I-O-C_6H_2I_2-CH_2-\underset{H}{\overset{\overset{+}{NH_3}}{C}}-COO^-$$

21 -Thyroxin (مشتق من الحامض الاميني tyrosine) (في الغدة الدرقية)

$$HO-C_6H_2I_2-O-C_6H_2I_2-CH_2-\underset{H}{\overset{NH_3}{C}}-COO$$

3,5,3,5-Tetraiodothyronine

22 -Taurine. (يوجد في الخلايا أو متحد مع الأحماض الصفراوية (taurocholate)

$$\underset{NH_2}{CH_2}-CH_2-SO_3H$$

23 - β – *amino isobutyric acid*

$$NH_2-CH_2-\underset{CH_3}{CH}-COOH$$

المركب النهائي في العمليات الحياتية للبيريميدين كما يوجد في إدرار المرضى المصابين في بعض الأمراض الوراثية .

24 -Homocystein

$$\underset{\substack{|\\ SH}}{CH_2}-CH_2-\underset{\substack{|\\ NH_2}}{CH}-COOH$$

يوجد كمركب وسطي يتكون أثناء التركيب الحياتي للمثايونين Methionine

25 - Homoserine

$$\underset{\substack{|\\ OH}}{CH_2}-CH_2-\underset{\substack{|\\ NH_2}}{CH}-COOH$$

ويتكون أثناء تفاعلات الأحماض الحياتية threonine ,aspartate,methrone,methioninoe

26 - Cysteine sulfinilic (في أنسجة المخ للجرذ)

$$\underset{\substack{|\\ SO_2H}}{CH_2}-CH_2-\underset{\substack{|\\ NH_2}}{CH}-COOH$$

27 - حمض Cysteic

$$\underset{\substack{|\\ SO_3H}}{CH_2}-CH_2-\underset{\substack{|\\ NH_2}}{CH}-COOH$$

28 - Felinine *(في ادرار القط)*

$$OH-CH_2-CH_2-\overset{\substack{CH_3\\ |}}{\underset{\substack{|\\ CH_3}}{C}}-S-CH_2-\underset{\substack{|\\ NH_2}}{CH}-COOH$$

29 - Isovalthine (في إدرار القطط وبعض المرضى المصابين بنقصان في افرازات الغدة الدرقية)

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\overset{\overset{COOH}{|}}{CH}-S-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH$$

30 - $\beta - Cyanoalanine$ (وهي من المواد السمية للكثير من أشكال الأحياء)

$$N\equiv C-CH_2-\underset{\underset{NH_3}{|}}{CH}-COOH$$

(ب) التركيب الحياتي و الكيميائي للأحماض الامينية

يمكن تركيب الأحماض الامينية ذات الموقع (ألفا) بالطرق التالية : -

1 - التحلل المائي للبروتينات
2 - الطرق الكيميائية
3 - الطرق الحياتية

الطرق الكيمياوية

ويستعمل بهذه الطريقة مركبات مناسبة يمكن إدخالها في سلسلة تفاعلا ت للحصول على الحامض الاميني المناسب .

1 -من الأحماض الكيتونية

بوجود عامل مساعد مناسب تتفاعل الأحماض الكيتونية مع الامونيا مكونا مركبا وسطا (الحمض الاميني) (imino acid) ويختزل الأخير بعد ذلك مكونا الحامض الاميني المناسب .

مثال تكوين الالانين

المعادلة رقم (1)

ALanine synthesis

$$CH_3-CH(NH_2)-COOH \longrightarrow Ala$$

$$\uparrow$$

NH_3 + حامض كيتوني $\longrightarrow$ $CH_3-C(=NH)-COOH$ مركب وسطي

2 -من الأحماض الهالوجينية

تعتمد هذه الطريقة على استبدال ذرة الهالوجين بمجموعة الامين وباستعمال الامونيا ويستعمل حامض mono bromoacetic لتحضير Glycine

$$CH_2(Br)-COOH + NH_3 \longrightarrow CH_2(NH_2)-COOH + HBr$$

glycine

بينما يحضر الالنين Alanineعندما يستعمل

$$CH_3.CH(Br).COOH + NH_3 \longrightarrow CH_3.CHNH_3.COOH + HBr \quad Ala$$

3 -بانتقال المجموعة الامينية

من الحامض الاميني ألى الكيتوني وبالأخص يحدث هذا التفاعل عند وجود حامض الاسبارتك أو الكلوتاميك مع حمض كيتوني مثل حمض الـ *pyruvic* او *oxaloacetic*

$$COOH-CHNH_3-CH_2-COOH + CH_3-C(=O)-COOH \longrightarrow COOH-C(=O)-CH_2-COOH + CH_3-CHNH_3-COOH$$

AsP — Pyruvic acid — oxallo acetic — Ala

المعادلة رقم (2)

$$CH_3-C(=NH)-COOH + H_2 \longrightarrow CH_3-CH(NH_3)-COOH$$

4 -من الالديهايدات

يتفاعل حامض *HCN* مع الالديهايدات مكونا *CYanohydirn* والذي يتفاعل مع الامونيا مكونا مركبا وسطا يتحول بدورة إلى الحمض الاميني المناسب .

المعادلة رقم 1

$$CH_3.CH(=O) + HCN \longrightarrow CH_3-CH(OH)-CN$$

$$\xrightarrow{+H_3N} CH_3=CH(=NH_2)-CN$$

$$\xrightarrow{HOH} CH_3-CH(NH_2)-NH_2 + H_3N$$

المعادلة رقم 3 تسمى هذه الطريقة بـــ **strecker**

5 -**تكوين الاستر المالوني** Malonic ester synthesis

وتشمل الالتحام المباشر بين الالديهايد والاستر المالوني

$COOC_2H_5-CH_2-COOC_2H_5$ + Cl.CH — (phenyl) $\xrightarrow{C_2H_5ONa}$ $H-C(COOC_2H_5)_2-CH_2-$(phenyl) $\xrightarrow{Br}$ $H-C(COOC_2H_5)_2-CH_2-$(phenyl) → $COOC\,.\,CH_2\,.CH_2$—(phenyl) $\xrightarrow{NH_3}$ $HOOC-CH(NH_3)-CH_2-$(phenyl)

Phenylalanine

التكوين الحياتي للأحماض الامينية

يجب توفر المصدر النتروجيني لتكوين مجموعة الامين وكذلك المصدر الكربوني والمصدر النتروجيني هو النتروجين اللاعضوي يتحول بطريقة

الأكسدة والاختزال إلى الامونيا حيث يستفاد منه بتكوين مجموعة الأمين إما المصدر الكربوني فهو متنوع ويمكن اعتبار كل من المركبات التالية مصدرا مختصا لبعض الأحماض الامينية .

1 - *GLceric 3-p* : -يتكون منه الـ *serine Glycine, cystine* . *cysteine*

2 - $\alpha - ketoglutaric$: -يتكون منه *Glutamic* والأحماض المشتقة عنه .

3 - *pyruvic acid* .

4 - *pentoses*.

(جـ) تفاعلات الأحماض الامينية

تعتمد التفاعلات الكيمياوية التي تقوم بها الأحماض الامينية على وجود :

أ -مجموعة الكاربوكسيل *COOH*

ب -مجموعة الامين NH_2

جـ -المجاميع الأخرى التي تعطي الصفات الخاصة للأحماض الامينية مثل الاميدازول *SH,Guanidino,imidazole* ....الخ

أ -تفاعلات المجموعة الكاربوكسيلية

تقوم المجاميع الكربوكسيلية للأحماض الامينية بالتفاعل لتكون الاميدات ،الاسترات ،وكذلك الهاليدات الحامضية

(1) مع القواعد

عندما يستعمل *NAOH* للتفاعل مع الحمض الاميني يتكون ملح الصوديوم ألي يتاين ألى ايون الصوديوم والحمض الاميني .

$$R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH + Na \longrightarrow R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COONa$$

$$\downarrow$$

$$R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}.COO^{-}+Na^{+}$$

(2) فقدان مجموعة الكاربوكسيل

عند تسخين الحامض الاميني بوجود هيدروكسيد الباريوم أو *amine Diphenyl*, يزال ثاني أكسيد الكربون ويتكون الأمين الأولي الذي يقل ذرة كاربون عن الحامض الاميني الأصلي

$$R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}-COOH \xrightarrow{-CO_2} RCH_2NH_2$$

$$\text{Histidine} \xrightarrow[Ba(OH)_2]{\Delta} \text{Histamine}$$

Histidine

Histamine

(3)تكوين الاسترات

تتفاعل الأحماض الامينية مع الكحولات بوجود الـ*HCl* الجاف مكونا الاستر المناسب (الاستر المثيلي).

$$R-CH(NH_2)-COOH + HOCH_3 \xrightarrow[\text{التسخين}]{HCl} R-CH(NH_2)-COOCH_3$$

$$R-CH(NH_3^+)(H)-C{=}O + HCl \longrightarrow R-CH(NH_3Cl)(H)-COOH + HOR$$

$$\downarrow$$

$$R-CH(NH_3^+Cl^-)(H)-COOR + H_2O$$

أما أسترة الأحماض الامينية فبالتفاعل مع الايثانول أو الكحول البنزيلي فيستعمل للمحافظة على مجموعة الكربوكسيل للأحماض الامينية عند صنع البيتدات.

(4)يمكن اختزال الأحماض الامينية الحرة واسترتها LiAIH4 المذاب بايثر ألى الكحولات المناسبة.

$$R-CH(NH_2)-COOH + LiAlH_4$$

$$\downarrow$$

$$R-CH(NH_2)-CH_2OH + H_2O$$

(5) تكوين كلوريدات الأحماض amino acyl chlorides

تنتج من تفاعل مجموعة الكربوكسيل مع خامس كلوريد الفسفور، حيث يتطلب أولا وقاية مجموعة الأمين باستلتها بعدها يعامل الأخير بـ Socl2 ألى pcl5 يمكن بعد ذلك إزالة مجموعة الاسيتل بمعادلة بـ الجاف .

$$R-CH(NH_2)-COOH + (CH_3CO)_2O \longrightarrow CH_3COOH + R-C(H)(NH-COCH_3)-COOH$$

$$R-CH(NHCOCH_3)-COOH + PCl_3 \longrightarrow R-CH(NHCOCH_3)-CO-Cl + HCl + POCl_3$$

$$\longrightarrow R-CH(NH_3Cl)-CO-Cl + CH_3CO-Cl$$

(6) تفاعل الأحماض الامينية مع الامونيا

تتفاعل الأحماض الامينية مع الامونيا مكونة الاميدات من خلال مجموعة الكاربوكسيل ،وبنفس الكمية يتفاعل مع الامينات ومشتقاتها لتكون الاميدات حيث تتفاعل أسترات الأحماض الامينية مع الكحول أو الامونيا اللامائي

$$R-CH(NH_2) + HN_2 \longrightarrow R.CHNH_2.CONH_2$$

Anhydrous ammonia

$$R-CH(NH_2)-COOC_2H_5 + HNH_2 \longrightarrow R-CH(NH_2)-CO-NH_2$$

ب - تفاعلات المجموعة الامينية

1 -مع الأحماض

يتفاعل الحامض الاميني مثلا HCl مكونا Amino acid HCl والأخير يتاين ألى ايون الحامض الاميني الموجب والكلور السالب حسب المعادلة التالية:

$$R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH \xrightarrow{+HCl} R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH \xrightarrow{HCl} R-\underset{\underset{NH_3 + Cl^-}{|}}{CH}-COOH$$

2 - أسيلة الأحماض الامينية

أ - acetic anhydride (acetyalation) Acylation .مكونة المشتق الاسيتيلي للحمض الاميني وحمض الخليك .

$$R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH + O\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} \longrightarrow \underset{H\,.\,NCO\,.CH_3}{\overset{R\cdot CH\,.\,COOH}{|}} + CH_3COOH$$

ب - بنزلة الأحماض الامينية

Benzoylation

$$C_6H_5—COOH + H—N(H)—CH_2COOH \longrightarrow H_2O + C_6H_5—C(=O)—C(=N)—CH_2(OOH)$$

Benzyl chloride

$$R.CH.NHH. + Cl.OC—C_6H_6 \longrightarrow R.CH(COOH).NHCO—C_6H_6$$

وعند إذابة الأحماض الامينية الاسيلية في حامض الكبرتيك تتكون مركبات

، azlactones، N-acyl amino acid ،Benzyl amino acids oxazolones

$$R—CH(COOH)—N(H)—CO—R \longrightarrow R—CH—CO—O—C(R)=N + H_2O$$

CH

ومن أكثر المواد استعمالا للمحافظة على مجموعة الأمين الــ Benzyl chlorocarbonate والذي يكون بعد تفاعلة مع مجموعة الأمين الــ carbonyl Benzyloxy

H
|
R — CH—COOH
|
NH_2
|
Cl
|
C=
|
O
|
CH_2
|
(benzene ring)

Benzyl chlorocarbonate

↓ ⟶HCl

Benzyloxy carbonyl (carbobenzoxyl)

H
|
R —C—COOH
|
NH
|
C =O
|
O
|
CH_2
|
(benzene ring)

3 -ميثلة الأحماض الامينية Methylation of amino acids

يحدث هذا التفاعل باستعمال مصدر مثيلي مثل Methyliodide أوDimethysulfate في محلول قاعدي ويمكن توضيح هذا التفاعل بالمعادلات التالية :

$$R-CH(COONa)-NH_2 + 2CH_3I + 2NaOH \rightarrow 2NaI + 2NaOH + R-CH(COONa)-N(CH_3)_2 + CH_3I$$

$$\rightarrow R-CH(COONa)-N^{+}(CH_3)_3\ I^{-}$$

$$\rightarrow NaI + R-CH(COO^{-})-N^{+}(CH_3)_3$$

4 -مع مادة Sanger

تتفاعل مع مجموعة الأمين في درجة الحرارة العادية وفي وسط قلوي ضعيف مكونة DMP-amino acid FDNB Dinitrophenylamino ذات اللون الأصفر المقاومة للتحليل المائي

$$R-\underset{COOH}{\overset{H}{C}}-NH_2 + F-C_6H_3(NO_2)_2 \quad \text{1-fluro -2,4 - dinitrobenzene}$$

$$\downarrow$$

$$R-\underset{COOH}{\overset{H}{C}}-NH-C_6H_3(NO_2)_2 + F$$

dinitrophenylamino acids(DNP amino acid)

يستعمل هذا التفاعل لمعرفة الحمض الاميني الموجود في النهاية النتروجينية (N-terminal).

5 -تفاعل

يتفاعل Phenyl isothiocyanate مع $\alpha -NH2$ في وسط قاعدي مكونا phenyl thiohydantion .

$$C_6H_5-N=C=S + NH_2-\underset{COOH}{\overset{R}{C}}-COOH$$

$$C_6H_5-N=\underset{H}{\overset{S}{C}}=\underset{H}{N}-\underset{H}{\overset{R}{C}}-COOH$$

$$C_6H_5-N\langle(C=S)-NH-CH(R)-C(=O)\rangle$$

3 -مع حمض النتروز Nitrous acid

$$R-\underset{H}{\overset{NH_2}{C}}-COOH + HONO \longrightarrow R-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-COOH + N_2 + H_2O$$

ويسمى تفاعل vanslyke والذي يكون على اثره الهيدروكسي مع النتروجين والأخير يمكن قياسه لمعرفة عدد مجاميع الأمين الموجودة في المركب .

4 -مع الـ Ninhydrin

يتطلب لحدوث هذا التفاعل وجود حامض أميني يحمل مجموعة أمين منفردة في الموقع ألفا مع مجموعة كاربوكسيل منفردة لذلك ينتج من هذا

التفاعل ثنائي اوكسيد الكاربون CO2 ، الامونيا ويتفاعل الأخير مع Ninhydrin مكونا مركبا لونه ازرق أو بنفسجي ، وثم تقدير هذه الأحماض كميا بتقدير CO2 المتصاعد او اللون البنفسجي .

$$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C(OH)}_2 + \text{R}-\text{CH(OH)}-\text{COOH} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C(OH)R} + \text{R}-\text{CHO} + CO_2 + NH_3$$

COOH

5 -تكوين القواعد Schiff

تتفاعل الالديهايدات الاروماتية مع الأحماض الامينية في محيط قاعدي مكونا (قواعد شيف) كما هو مبين في أدناه:

$$\text{R}-\text{CH(NH}_2)-\text{COOH} + \text{R}-\text{CHO} \underset{+H_2O}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} \text{R}-\text{CH(COOH)}-\text{N}=\text{CH}-\text{R}$$

$$C_6H_5-\text{CH}=\text{O} + \text{H}-\text{NH}-\text{CH(R)}-\text{COO}^- \longrightarrow C_6H_5-\text{CH(OH)}-\text{NH}-\text{CH(R)}-\text{COO}^- \longrightarrow C_6H_5-\text{CH}=\text{N}-\text{CH(R)}-\text{COOH} + H_2O$$

6) مع الفورمالديهايد dimethylol amion acids

تضاف الفورمالديهايد ألى المجموعة الامينية مكونة

$$R-\underset{H}{\overset{NH_3}{C}}-COO^- \; + H_2O \; + 2CH_2O \rightleftharpoons R-\underset{H}{\overset{HOH_2O-N-CH_2OH}{C}}-COO + H_2O$$

Zwitterion — dimethyl amino acids

7) مع ثاني اوكسيد الكربون

عندما يمر ثاني اوكسيد الكربون في محيط قاعدي للحمض الاميني مكون الحامض carbamino أو carboxyamine

$$R-\underset{H}{\overset{H-N-H}{C}}-COO + O=O \longrightarrow R-\underset{H}{\overset{H-N-COOH}{C}}-COO + H_2O$$

$$\downarrow$$

$$R-\underset{H}{\overset{H-N-COO}{C}}-COO + H_2O$$

Carboxyamine

8) تكوين Diketopiperazines

$$R-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC_2H_5 \;+\; H-\underset{H}{N}-\overset{H}{\underset{|}{C}}(R)-C(=O)-OC_2H_5 \longrightarrow$$

$$C_2H_5O-H-\;N-\overset{H}{C}(R)-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{N}-\overset{H}{C}(R)-C{=}O$$

Diketopiperaines

9) تفاعل الأحماض الامينية مع الـــ Cyanate

ايون السيانات

$$R-\overset{H}{C}(NH_2)-COOH \;+\; CNO \xrightarrow{H^+} R-\overset{H}{C}(=NH-C(=O)-NH_2)-COOH$$

Carbamyloamino

د - الصفات الفيزيائية للأحماض الامينية

1 -قابلية الذوبان

يمكن تقسيم الأحماض الامينية حسب قابلية ذوبانها في الماء ألى :

1 -سريعة الذوبان في الماء

2 -الأحماض التي لا تذوب أو قليلة الذوبان في الكحول

3 -غير ذائبة في الايثر

1 -الأحماض السريعة الذوبان في الماء

مثل الكلايسين الالنين وغالبية الأحماض الامينية ماعدا التايروسين الذي يذوب قليلا في الماء البارد وأكثر إذابة في الماء الساخن الذي يذوب بصعوبة في الماء الساخن والبارد .

<u>2 -الأحماض الامينية التي تذوب في الكحول</u>

مثل البرولين ، والهيدروكسي برولين ولا تذوب باقي الأحماض الامينية في الكحولات وتختلف درجة ذوبان الأحماض الامينية وأملاحها فلا يذوب في الكحول المطلق إلاالبرولين ، أما الكحول البيوتيلي فتذوب فيه الأحماض الامينية المتعادلة .

1 -تذوب الأحماض الامينية بصورة عامة في الأحماض المخففة والقواعد المخففة والتي فيها تتكون الأملاح لهذه الأحماض فالتايروسين قليل الذوبان في الأحماض ألمخففه ، أما الـــ Cystine فيذوب في المحاليل المركزة للأحماض المعدنية مثل HCl.

2 -درجة الانصهار Melting point :تمتلك الأحماض الامينية درجات انصهار عالية من 200م أو في بعض الحالات اكبر من 300م°.

3 -المذاق :تقسم الأحماض الامينية حسب مذاقها ألي :

1)الأحماض الامينية عديمة الطعم .

2)الأحماض الامينية الحلوة .

3)الأحماض الامينيىة المرة .

فالأحمـــاض الحلـــوة هـــي Proline,OH,Serine,Tryptophan,Glycine, alanine, Valine, Histidine

أما عديمة الطعم فمثالها الليوسين، بينما Isoleucine الارجنين مرة المذاق .

4 -اللون : الأحماض الامينية مركبات عديمة اللون عندما تكون نقية .

5 -الشكل : توجد هذه الأحماض بشكل بلورات مميزة .

6 -النشاط الضوئي للأحماض الامينية :لجميع الأحماض الامينية نشاط ضوئي ماعدا الكلايسين ويعود هذا النشاط ألى وجود ذرة الكاربون غير المتماثلة في تركيها بينما لا يمتلك الكلايسين ذرة كربون غير متماثلة. توجد هذه الأحماض بشكلين L,D والطبيعية منها توجد بشكل L أما التي تحضر كيميائيا فهي خليط من النوعين D,L.

COOH
H_2N—C—H
CH

COOH
H—C—NH_2
CH_3

D-alanine

ذرة كاربون غير متماثلة واحدة

H COOH
N—C—H
H—C—H
OH—C—H
CH_2

L-OH Proline

COOH
H_2N—C—H
H_3O—C—H
CH_2
CH_3

L - ISOleucine

2 من ذرات كاربون غير متماثلة

تمتلك بعض الأحماض الامينية على ذرتين كربون غير متماثلة مثل :

Threonine, OHcysine, OHproline, Isoleuceine

تمتلك جميع الأحماض البروتينية نفس الوضعية المطلقة التي يملكها الحامض L-alanine المتشابهة مع L- .Glyceraldehyde

CHO	COOH	COOH
OH—C—H	HO —C—H	H_2N—C—H
CH_2OH	CH_3	CH_3
L -Glyceraldehyde	L -Laticcid	L -alanine

COOH	COOH
H —C—NH_2	H —C— Ho
CH_3	CH_2OH
D -alanine	D _ Glyceraldehyde

ونظرا لاحتواء OHlysine , threonine, Isoleucine cystine على مركزين نشطين ضوئيا لذا فان المركب الذي يتركب كيميائيا عبارة عن خليط من المتشابهات الثنائية Diastereo isomers اثنان منهما تسمى بـ L,D والآخران L-allo وD-Allo

COOH	COOH	COOH	COOH
H_2N —C—H	H —C—NH_2	N_2N—C—H	H —C—NH_2
H —C—OH	OH—C—H	OH—C—H	H —C—OH
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
L -threonine	D- threonine	L -Allo threonine	D-ALlo theronine

L -cystine

meso -cystine

D - cystine

7 - الخواص الحامضية والقاعدية للأحماض الامينية

تمتلك الأحماض الامينية الخواص الامفوتيرية لاحتوائها على مجاميع حامضية ومجاميع قاعدية أي أنها تتصرف كحامض أو قاعدة إضافة ألى ذلك فكل حامض اميني يمكن أن يظهر بأشكال متعددة على درجة الأس الهيدروجيني (PH) وبصورة عامة فهناك ثلاث إشكال :

أ -الشكل الانيوني Anionic from

ب -الشكل الكاتيوني Catioinic form

ج -الشكل الزويترايوني Zwitterionic form

الشحنة النهائية
الشكل الكاتيوني (+)

الشحنة النهائية (صفر)
الشكل الزويترايوني

الشكل الانيوني (-)

وتصبح الشحنة الموجبة في الوسط الحامضي ،أما الوسط القاعدي فتكون سالبة وفي درجة الأس الهيدروجيني الذي يولد شحنة يسمى متعادلة بـ pI يكون

بشكل زويترايوني zwitterionic درجة التعادل الايوني isoelectric point وهي تلك النقطة التي لا ينجذب فيها الايون لأي من القطبين

$$PI = \frac{PK_1 + PK_2}{2}$$

وتتفاوت الإشكال التي ذكرناها وتعتمد على المجاميع التي تحملها هذه الأحماض وعلى ثوابت التأين لهذه المجاميع كما هي موضحة في الجدول التالي (4,8) .

ويتضح من الجدول أن لكل حامض أميني عدد من المجاميع يختلف عن غيرها حيث تتفاوت هذه المجاميع بدرجات تأينها وبالتالي فالصورة الفيزياوية لكل حامض يختلف عن الأخر.

جدول (4,8)العلاقة بين تأين المجاميع النشطة في الأحماض الامينية ودرجة الأس الهيدروجيني

مدى درجة الأس الهيدروجيني التي يحصل فيها تأين المجاميع	تأين المجاميع
2.6- 1.7	$CHCOOH \longleftrightarrow -CHCOO^- + H^+$
10.7- 8.9	$CHCOOH$ (—NH_3) $\longleftrightarrow$ $-CHCOO^- + H^+$ (—NH)
4.3	$CH_2COOH \longleftrightarrow -CH_2COO^- + H^+$
6.1	CH_3C—N^+=CH—NH—CH (حلقة) $\longleftrightarrow$ $-CH_2$ C—N^+=CH—NH—CH (حلقة) $+H^+$

مدى درجة الأس الهيدروجيني التي يحصل فيها تأين المجاميع	تأين المجاميع
10.5	$CH_2NH_3^+ \longleftrightarrow -CH_2NH_2 - H^+$
10.1	$CH_2C_6H_5-OH \longleftrightarrow CH_2C_6H_5O^- + H^+$
8.3- 8.1	$CH_2SH \longleftrightarrow -CH_2S^- + H^+$
12.5	$-CH_2NH-C(=NH_3)(NH_2) \longleftrightarrow -CH_2NHC(=N)(NH_2)$ — H^+

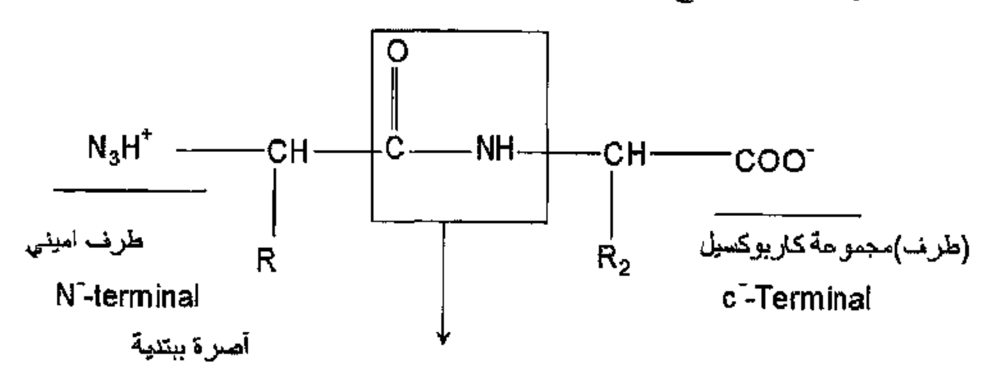
جدول (4,9)العلاقة بين الحمض الاميني وثابت التفكك

الحامض الاميني		ثابت التفكك		(PK)
		PK1	PK2	PK3
الكلايسين	Gly	2.35	9.60	
النين	Ala	2.34	9.69	
سيرين	Ser	2.21	9.15	
سيستين	Cys	1.96	8.18	10.28
ميثايونين	Met	2.28	9.21	
فالين	Val	2.32	9.62	
ليوسين	Leu	2.36	9.60	
ايسوليوسين	Ile	2.36	9.68	
ثايروسين	Tyr	2.20	9.1	10.1
فينيل الانين	Phe	2.8	9.39	
تريتوفان	Trp	2.38	10.60	
برولين	Pro	2.00	9.73	
هيدروكسي برولين	Hyp	2.00	9.73	

الحامض الاميني		PK1	PK2	PK3
		ثابت التفكك (PK)		
كلوتاميك	Glu	1.92	4.28	
اسبارتيك	Asp	2.19	3.87	9.66
هستدين	His	2.09	6.10	9.82
اللايسين	Lys	1.77	8.95	9.28
ارجنين	Arg	2.18	9.04	10.53
ثريونين	Thr	2.02	10.4	12.48
كلوتامين	Gln	2.63	9.13	
اسبارجين	Asn	2.02	8.80	

الببتيدات Peptides

ترتبط الأحماض الامينية مع بعضها بواسطة أواصر تسمى الأواصر الببتيدية peptide bonds وهي تلك الآصرة المتكونة مابين مجموعة الكاربوكسيل للحامض الاميني الأول مع مجموعة الأمين للحامض الاميني الأخر مع طرح جزيئة ماء والآصرة الببتيدية آصرة صلدة وقوية لها خواص الآصرة التساهمية ويمكن إيضاح ذلك كما هو مبين أدناه:



أن الببتيدة المتكونة من حامضين امينين تسمى بالببتيدة الثنائية dipeptide أما المتكونة من ثلاثة أحماض امينية فتسمى Tripeptide أما المتكونة من أربعة أحماض امينية فتسمى Tetrapeptideوهكذا فان الببتيدة المتكونة من 10 -2 امينية تسمى بـ oligopeptides كما هي الحالة في الكاربوهيدرات عندما يدخل في تركيبها 2 -10 وحدات سكر أحادي. أما إذا كانت عدد الأحماض الداخلة في تركيب الببتيدة أكثر من (10) فتسمى في هذه الحالة poly peptides تنتهي السلسلة الببتيدية عادة من الطرف الأيسر بمجموعة أمين حرة N-terminal بينما تنتهي عند الطرف الأيمن بمجموعة كاربوكسيل حرة وتسمى carboxyl terminal يطلق عادة على متعدد الببتيد الذي يحوي عادة على أكثر من 50 حامض أميني بالبروتين protein أي أن البروتين هو عبارة عن بوليمرات الأحماض الامينية polymer of amino acids .

هناك بعض الببتيدات فعالة فسيولوجيا مثل الببتيدة الثلاثية (Glutathione) والتي تتكون من الأحماض الامينية (-y glutamic –cysteine- glycine) حيث يكون وجود الكلوتاثيون ضروريا لعمل العديد من الأنزيمات وكذلك لعمل الانسولين كما يعتقد بأنة يعمل كماده مضادة للتأكسد antioxidant أما ببتيدتي الـ vasopressin, oxytocin واللتان تفرزان من الفص الخلفي للغدة النخامية وتعملان كهرومونات تتكون كل منهما من ستة أحماض امينية أي أنهما oligopeptides يعمل الـ oxytocine على تقلص العضلات الملساء بينما يعمل vasopressin على تقلص الأوعية يرمز للكلوتاثيون GSH.

هناك نظام خاص يعتمد في تسمية الببتيدة حيث يستبدل الحرفان Y1 بدلا من الحرفين الأخيرين في اسم الحامض عدا الحامض الأخير الذي يحتفظ باسمه الاعتيادي كما هو موضح في التركيب الكيمياوي لببتيدة الكلوتاثيون .

HOOC — CH — CH_2 — CH_2 — CH_2 - C(=O) - NH — CH — C(=O) — NH — CH — COOH

H_2N (on the first CH); CH_2 — SH (on the second CH); H (on the last CH)

كلوتاثيون (yglutamyl -cysteinyl - glycine)

في الببتيدات الأخرى Bradyinin والذي يتكون من تسعة أحماض امينية كذلك Gramicidine والذي يتكون من عشرة أحماض امينية ينتج من الفطر و يقوم بوظيفة المضاد الحيوي .

البروتينات proteints

تشكل البروتينات حوالي 50% من وزن الخلية الجافة وتحتوي الخلية الحية حوالي 5000 نوع من البروتينات المختلفة حيث تشارك في عمليات البناء والهدم metabolism في الخلية الحية وفي بناء أنسجة الجسم كما تعمل كأنزيمات و هرمونات معينة وكذلك كمكونات رئيسية في الدم كما تعمل كمصدر للطاقة وكذلك وسيلة دفاعية في حماية الجسم من غزو البكتريا .تصنع البروتينات بواسطة خلايا النبات من CO_2 و H_2O وذلك من خلال عملية التركيب الضوئي وعمليات أخرى لم تفهم لحد ألان ويستطيع الحيوان تكوين كميات محددة من البروتين من مصادر غير عضوية بينما يعتمد على النبات او على الحيوان أخر للحصول على غذائه من البروتين .

أن معظم البروتينات الموجودة في الطبيعة تحوي خمسة عناصر مختلفة وهي S,N,O,H,C أما العناصر الأخرى مثل الفسفور واليود والحديد فان وجودها ضروري في بروتينات متخصصة معينة مثل كازائين الحليب وان معدل النسب المئوية للعناصر الخمسة التي تدخل في تركيب البروتينات وجدت كالأتي : - كاربون 53٪ وأوكسجين نسبة 23٪ ونتروجين 16٪ وهيدروجين 7٪وكبريت نسبة 1٪ .

التنظيمات البنائية التركيبية للبروتين

تمتلك جزيئات البروتين تنظيمات تركيبية معينة وهذه تشمل التركيب الأولي primary structure و التركيب الثانوي secondary structure و الثالثي tertiary structure و الرابعي Quarternary structure .

1 -التركيب الأولي primary structure : - أن الأصرة الببتيدية هي الأصرة الوحيدة التي تشترك في التركيب الأولي والذي يشير إلى انتظام الأحماض الامينية في السلسلة أو لسلاسل الببتيدية التي تؤلف ذلك البروتين ويتطابق عادة تسلسل الأحماض الامينية لجزيئات أي بروتين معين في النوع الواحد من الكائنات الحية.

2 -التركيب الثانوي secondary structure: - يشير هذا النوع إلى كيفية التواء وانطواء سلسلة اوسلاسل ببتيدية للبروتينات في الحالة الطبيعية على امتداد محور واحد وان هذا الالتواء تقوم بتثبيته الأواصر الهيدروجينية والأواصر ثنائية الكبريتdisulfide bonds وان التركيب الثانوي للبروتين يتمثل بالأنواع المختلفة آلاتية : -

أ -المنحنى الحلزوني –ألفا $\alpha - helix$

حيث أن هذا التركيب يتمثل في بناء البروتين الليفي المسمى $\alpha - keratin$.

ب - الصفائح المسطحة pleated sheet

يتمثل هذا التركيب في بناء البروتين الليفي fibrin وهو البروتين الليفي للحرير .

ج - منحني الحلزون الثلاثي triple helix

يتمثل هذا التركيب في بناء البروتين الليفي كولاجين حيث تلتوي ثلاث سلاسل من متعدد الببتيد حول بعضها لتكون منحينا حلوزنيا ثلاثيا .

3 - التركيب الثالثي tertiary structure : - يمثل هذا التركيب الشكل الثلاثي الأبعاد للبروتين الكروي ويتوضح في التفافات أخرى إضافة لالتفافات البناء الثانوي وعلى امتداد أكثر من محور واحد لسلاسل متعدد الببتيد المكونة لجزيئة البروتين .

أن الأواصر والقوى التي تحافظ على التركيب الثانوي والثالثي للبروتين هي : -

1. الأواصر الهيدروجينية Hydrogen bonds

التي تتكون من مجموعات الكاربوكسيل والأمين وخاصة للأحماض الاميني ,Glu و Asp

2. الأواصر الأيونية اوماتسمى بالملحية مابين الأحماض الامينية القاعدية مثل Arg,Lys *والحامضية* Glu,Asp

3 . الأواصر ثنائية الكبريت Disulfide bonds

في الأحماض الامينية الكبريتيدية cystine

4. أواصر الأحماض الامينية الكارهة للماء Hydrophobic bonds

للأحماض الامينية ألكارهه للماء مثل Leu,Val,Ile ,phe

5. قوى فاندرفال Vander walles forces

وهي قوى تظهر عندما تتقارب الجزيئات بمسافة قليلة تصل إلى عدة انكسترومات (الانكستروم 10^{-8}سم)

4 - التركيب الرابعي للبروتين Quaternary structure: - يشير هذا التركيب إلى الطريقة التي تتنظم (تتلاءم) فيها عدد من السلاسل الببتيدية مع بعضها لتكوين وحدة كبيرة لجزيئة بروتين معين فجزيئة الهيموغلوبين مثلا تتكون من أربعة سلاسل ببتيدية اثنان من نوع α واثنان من نوع β وهذه السلاسل الأربعة تنتظم مع بعضها

بطريقة معينة لتكون جزيئة هيموغلوبين كاملة .وتحافظ على هذا التركيب نفس الأواصر الموجودة في التركيب الثالثي والتي ذكرت انفا .

الدنترة (المسخ) Denaturation

هي عملية التغير في جوهر جزيئة البروتين أو تغير الحالة الطبيعية للبروتين native بحيث يتحول إلى الحالة المفككة أو المبعثرة inative حيث تتغير الخواص الفيزياوية والبايلوجية ويحدث التغير في التركيبين الثانوي والثالثي ولا يتأثر التركيب الأولي أي السلاسل الببتيدية وتحدث هذه الحالة عندما تتعرض جزيئة البروتين في محاليها ألى محيط حامضي أو قاعدي أو عند الرج والتحريك المستمر أو التعرض إلى درجة حرارة عالية أكثر من 50 درجة مئوية أو وجود مواد مختزلة ومنظفات ومذيبات عضوية أو التعرض للأشعة السينية والضوء أن هذه العوامل جميعا تؤدي إلى فقدان البروتين لوظيفتة الحيوية وهذه العوامل تعمل على كسر أو انفلاق الأواصر الهيدروجينية والأواصر ثنائية الكبريت مما يجعل جزيئة البروتين تفقد بنائها الطبيعي . والمثال الشائع على عملية الدنترة هو البيض المسلوق والدم المتخثر

أهم التغيرات التي تطرأ على البروتين المسوخ

1 -انخفاض قابلية الذوبان

2 -انفكاك طيات سلاسل متعددة الببتيد

3 -سهولة التحلل بواسطة الأنزيمات

4 -فقدان الفعالية البايولوجية

وبصورة عامة فان المسخ حالة غير عكسية (irreversible) وهناك حالات استثنائية مثل أنزيم Ribo nuclease حيث يسترجع تركيبة وفعاليته البايولوجية عند الـــ ph (7) في درجة حرارة الغرفة ويعد المسخ مهم من الناحية الطبية

والغذائية فعلى سبيل المثال تقدير أنزيم GpT,GOT وأنزيمات الدم الأخرى تتطلب الاهتمام الكامل بعملية جمعها حيث أن إهمال العينات قد يؤدي إلى مسخ البروتين والنتائج تكون خاطئه .

تصنيف البروتينات classification of proteins

يمكن تصنيف البروتينات على أساس تركيبها الكيمياوي إلى :

أ.بروتينات بسيطة simple protein

ب.بروتينات مقترنة conjugated protein

والبروتينات البسيطة هي البروتينات التي عند تحللها لا تنتج إلا أحماض امينية أو مشتقاتها تشمل البروتينات البسيطة ما يلي : -

1. البروتامينات :وهي بروتينات ذات وزن جزيئي منخفض تحتوي بشكل رئيسي على الأحماض الامينية القاعدية مثل الارجنين تذوب في الماء ولا تتخثر بالحرارة من الأمثلة على هذا النوع من البروتينات هو بروتين السالمين في سمك السالمون .
2. الهستونات :وهي بروتينات قاعدية أيضا وهي لا تحتوي على الحامض الاميني تربتوفان من الأمثلة عليها هي الهستونات النووية .
3. الالبومينات Albumins تذوب في الماء وتتخثر بالحرارة من الأمثلة عليها مصل البومين البيض .
4. الكلوبيولينات :تكون غنية بالحامض الامينين كلوتاميك واسبارتك وتنتشر بشكل كبير في السوائل البايولوجية كالدم والمصل وهي مثل مايوسين العضلات وكلوبيولين البيض
5. الكلوتيولينات :تكون غنية بالأحماض الامينية الكلوماتيك والارجنين والبرولين توجد بشكل خاص في الحبوب ومن الأمثلة عليها كلوتين طحين الحنطة .

6. السكلروبروتينات :هي البروتينات ذات التركيب الليفي مثل الكيراتين والكولاجين والايلاستين

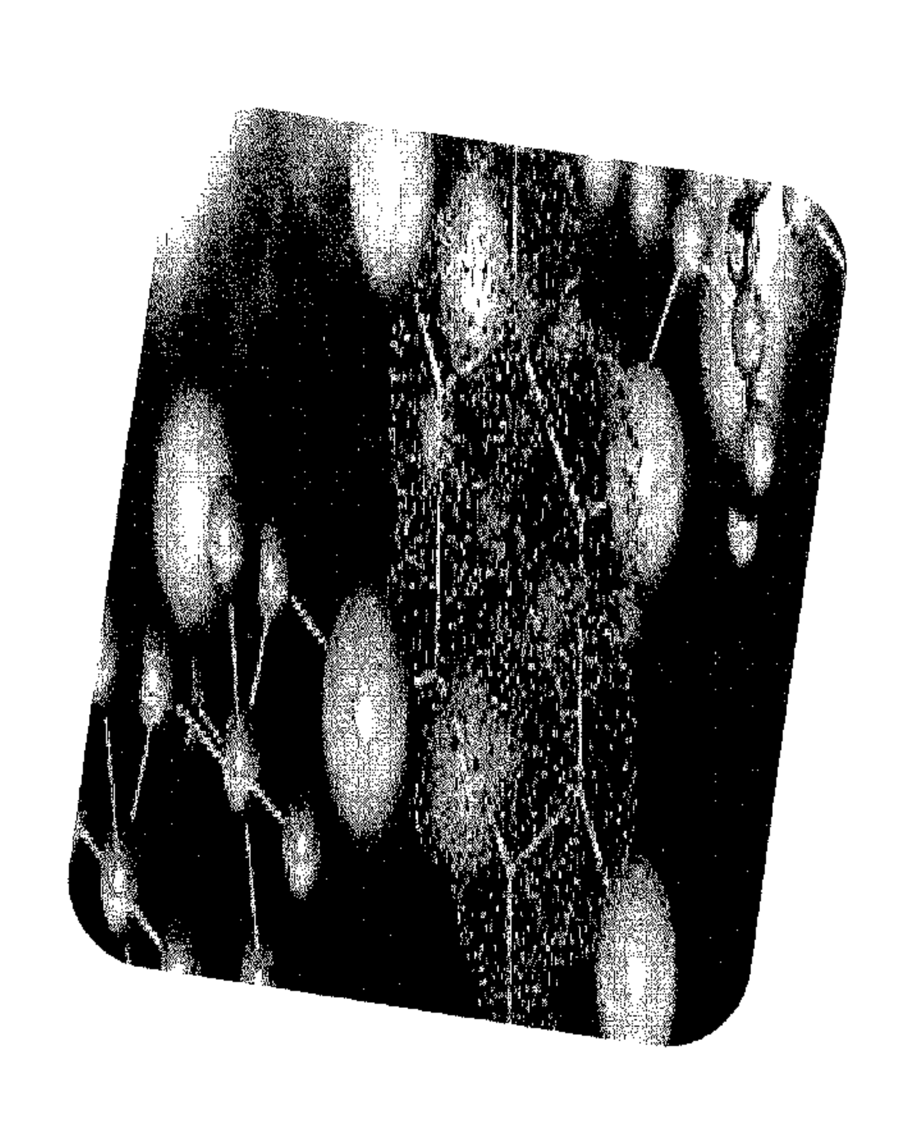
ب.بروتينات مقترنة conjugated protein .

تدعى أيضا بالبروتينات غير المتجانسة وهي بروتينات تتألف من سلسلة أو سلاسل متعدد الببتيد مع مركبات ذات طبيعة كيمياوية مختلفة مثل السكريات واللبيدات والمعادن ......الخ وتشمل الأنواع التالية :

1. الفوسفوبروتينات مثل كازائين الحليب
2. الكلايكوبروتين :وهي بروتينات غير متجانسة تتكون من اتحاد السكر مع جزء بروتيني ومن الأمثلة عليها هي الفاكلايكوبروتين لبلازما الدم .
3. الكروموبروتينات وتشمل الصبغات التنفسية مثل الهيموغلوبين وهيموسيانين وكذلك السايتوكرومات إضافة إلى صبغة العين (رودبسين)
4. الليبوبروتينات .
5. البروتينات النووية .

الفصل الرابع

الليبدات (الدهون)



4

الفصل الرابع

الليبيدات (الدهون) Lipids

هي عبارة عن مركبات عضوية غير ذائبة بالماء إلا أنها تذوب في المذيبات اللاقطبية مثل الايثر والكلوروفورم والكحول والبنزين .

تعد الليبيدات مركبات ثنائية الميل Amphiles حيث أنها تحتوي على مجموعات أيونية أي قطبية محبة للماء Hydrophilic ومجموعات هيدروكاربونية لا قطبية غير محبة للماء Hydrophobic

تعد الليبيدات المصدر الغني بالطاقة في الخلايا الحية إضافة إلى أهميتها الغذائية أيضا لكونها تحتوي على الأحماض الدهنية الأساسية كذلك تعتبر مصدرا للهرمونات كالهرمونات الذكرية والانثوية هذا إضافة إلى أن الفيتامينات الذائبة بالدهن تعتبر من مشتقات الدهون مثل فيتامين K,E,D,A كذلك تعتبر الدهون عازلا حراريا في الجسم وخاصة في الأنسجة تحت الجلد وحول بعض الأعضاء مثل الكلى . كما أن الدهون تعد عناصر تركيبية رئيسية للأغشية الخلوية وتكون الدهون عادة مرتبطة مع مركبات أخرى مثل البروتينات والكاربوهيدرات ولا توجد بصورة حرة . وتنتشر الدهون في جميع الكائنات الحية وتكثر في البذور النباتية

تصنف الليبيدات Classification of Lipids

يمكن تصنيف الليبيدات (الدهون) إلى سبعة أصناف رئيسية وهي :

1. الدهون المتعادلة Natural Lipids
2. الدهون المفسفرة phospho Lipids
3. الدهون الإسفنجية sphingo Lipids
4. الدهون السكرية Glyco Lipids

5. الشموع waxes
6. مركبات الستيرويدsteroids
7. التربينات terpenes

1. الدهون المتعادلة Neutral Lipids

أو ما يسمى بالكليسريدات الثلاثية triglycerides وهي عبارة عن أسترات الكليسرول مع الأحماض الدهنية وتسمى أيضا بثلاثي أسيل كليسرول وذلك عندما تكون مجاميع الـــ(OH) الثلاثة متاسترة مع ثلاثة أحماض دهنية وكما موضح في الشكل التالي:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 3RCOOH \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R_1 \\ | \\ CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R_3 \\ | \\ CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R_3 \end{array}$$

دهن متعادل Triacylglycerol

تشمل الدهون المتعادلة الزيوت والشحوم والتي تتواجد مخزونة في النبات والحيوان وعلى الأغلب أن الشحوم (الدهون) تكون صلبة في درجة حرارة الغرفة بينما تكون الزيوت سائلة في درجة حرارة الغرفة لكونها تحتوي على نسبة عالية من الأحماض الدهنية غير المشبعة .لقد ورد ذكر الكليسرول والأحماض الدهنية في الدهون المتعادلة لذا يجب أن نتعرف على الكليسرول وعلى الأحماض الدهنية بالتفصيل .

الكليسرول : Glycerol

هو عبارة عن كحول ثلاثي الهيدروكسيل يوجد في اغلب أنواع الدهون وفي جميع الزيوت ويكون سائلا زيتي القوام قابل للامتزاج بالماء والكحول وهو عديم الذوبان بالايثر حلو المذاق يتحول بتأثير حامض النتريك والكبريتيك إلى كليسرين والذي يساعد على توسيع الشرايين ويستعمل في علاج إمراض الدورة الدموية والشرايين .

والشكل التالي يوضح التركيب الكيمياوي للكليسرول

$$\begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-\ \ OH \end{array}$$

كليسرول

ويعتبر الكليسرول أيضا من مشتقات السكر الأحادي الالديهايدي كليسر الديهايد حيث انه يعتبر سكر كحولي.

الأحماض الدهنية Fatty acids

تعد من مشتقات الدهون لأنها تدخل في اغلب أنواع الدهون تحتوي جزيئات الأحماض الدهنية على عدد زوجي من ذرات الكاربون وهي عادة أحماض كاربوكسيلية ذات سلسلة هايدروكاربونية مستقيمة مشبعة اوغير مشبعة يعد حامض الستياريكstearic acid وحامض بالمتيك palmitic acid من أهم الأحماض الدهنية المشبعة أو ما يسمى saturated fatty acid .حيث يحتوي حامض الستياريك على (18) ذرة كاربون(c18) ويحتوي حامض البالميتيك على (16) ذرة كاربون وهما من أهم الأحماض الدهنية المشبعة ولكوتهما يدخلان في تركيب اغلب الدهون الحيوانية والنباتية وأما الأحماض الدهنية غير المشبعة هو (unsaturated f.a) فهي المكونات المميزة للزيوت واهم أنواع الأحماض الدهنية

غير المشبعة هوoleic,linoleic,linolenic, Arachidonic حيث يحتوي الأول على آصرة مزدوجة واحدة والثاني على اصرتين مزدوجتين والثالث على ثلاثة أواصر والرابع على أربعة أواصر مزدوجة وتكون عادة الأحماض الدهنية التي تحتوي على أكثر من آصرة مزدوجة مركبات حياتية وسطية للأحماض الدهنية الحلقية والتي تعرف بالبروستوكلاندينات prostaglandins وتحتوي البروستوكلاندينات على (20) ذرة كاربون بضمنها حلقة خماسية .

تكون الأحماض الدهنية غير المشبعة أما بالشكل المتناظر (cis) وهي الغالبة وبشكل متبادل (trans) وهي النادرة وان الأواصر المزدوجة لاتكون متصلة بل تكون منفصلة بمجموعة مثيلين (unconjugated) كما في المثال التالي $CH=CHCH_2CH=CH$

الصيغ التركيبية للأحماض الدهنية المشبعة

الاسم العام	الصيغة التركيبية
Acetic acid	CH_3COOH
Butyric acid	$CH_3(CH_2)_2COOH$
capric acid	$CH_3(CH_2)_4COOH$
caproic acid	$CH_3(CH_2)_6COOH$
caprylic acid	$CH_3(CH_2)_8COOH$
Lauric acid	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$
M yristic acid	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$
palmitic acid	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
stearic acid	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
Archidic acid	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$
Behenic acid	$CH_3(CH_2)_{20}COOH$

أحماض دهنية طيارة (Acetic acid – caprylic acid)

الصيغ التركيبية للأحماض الدهنية غير المشبعة

Palmitolic $CH_3(CH_2)CH_5=CH(CH_2)_7COOH$

Oleic acid $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$

Linoleic acid $CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$

Linolenic acid

$CH_3(CH_2)CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$

Arachidonic acid

$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_3COOH$

تساهم الأواصر المزدوجة في زيادة احتمالية وجود اشكال cis. trans كما في المثال ادناة

$CH_3(CH_2)_7-C-H$
$H-C-COOH$

Elaidic acid trans

$H-C-(CH_2)_7CH_3$
$H-C-(CH_2)_7COOH$

oleci acid

الأحماض الدهنية غير المشبعة وعدد ذرات الكربون وعدد الأواصر المزدوجة ومواقعها

اسم الحامض الدهني	عدد ذرات الكاربون	عدد الأواصر المزدوجة	مواقع الاصرة المزدزجه
Plamitoleic	16	1	Δ 9
Oleic acid	18	1	Δ 9
Linoleic acid	18	2	Δ 9,12
Linolenic acid	18	3	Δ 12, 15
Arachidonic acid	20	4	Δ 5, 8, 11, 14

التفاعلات المهمة للدهون المتعادلة

1. عملية الصوبنة (التصبين) saponification

يطلق على عملية تحلل الدهن المتعادل بواسطة القواعد ألى كليسرول وملح الحامض الشحمي (الدهني) بعملية الصوبنة وتدعى الأملاح الناتجة بالصابون وكما موضح في التفاعل أدناه

$$
\begin{array}{l}
CH_2-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R_1 \\
| \\
CH-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R_2 \\
| \\
CH_2-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R_3
\end{array}
+ 3NaOH \longrightarrow
\left[\begin{array}{l}
R_1-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Na^+ \\
R_2-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Na^+ \\
R_3-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Na^+
\end{array}\right.
\text{صابون}
+
\begin{array}{l}
CH_2OH \\
| \\
CHOH \\
| \\
CH_2OH
\end{array}
\text{كليسرول}
$$

أن أملاح الحامض الدهني (الشحمي) لها صفات اللبيدات المستقطبة حيث آن هذه الجزيئات تكون في الماء تجمعات تسمى مذيلات (micelles) والمذيلات هي عبارة عن دقائق بحجم الدقائق الغروية تكون فيها المجاميع المستقطبة للجزيئات متجهة للسطح العلوي بينما تكون السلاسل الهايدروكاربونية (المجاميع غير المستقطبة) متجهة ألى الاسفل (الداخل).

تدعى الدهون التي تكون صابونا بالدهون القابلة للصوبنة Saponifiable lipids لذا فان جميع الدهون التي تحتوي في تركيبها أحماض دهنية تكون قابلة للصوبنة.

2 - الدهون المفسفرة (الفوسفوليبيدات) phospho lipids

توجد الدهون المفسفرة في جميع أنواع الخلايا الحيوانية والنباتية وهي عبارة عن مركبات استر فوسفات لكليسريدات ثنائية ويعد المركب كليسرول -3 - فوسفات هو الوحدة التركيبية الأساسية لهذا النوع من الدهون

حيث تتاستر جزيئتان من الحامض الدهني المشبع أو غير المشبع مع كليسرول -3 - فوسفات لتنتج أحماضا فوسفاتيدية phoshatidic acids تدخل الدهون المفسفرة في تركيب أغشية الخلية وفي تركيب االبروتين الدهني

لبلازما الدم وتستخدم الدهون المفسفرة كمكونات تركيبية ولا تخزن في أنسجة الجسم بكميات عالية.

$$\begin{array}{l} CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R_1 \\ | \\ CH-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R_2 \\ | \\ CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{P}}-OH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad OH \end{array}$$

Phosphatidic acid

حامض الفوسفاتيديك

$$\begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{P}}-OH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad OH \end{array}$$

كليسرول -3-فوسفات

أنواع الدهون المفسفرة : -

مركبات فوسفاتيديل كولين phosphatidyl choline أو ما يسمى ليسثين (Lecithines) هي عبارة عن مركبات استركولين مع حامض الفوسفوريك لتنتج مركبات فوسفاتيديك كولين أو يسمى باللسيثين. تعد اللسثينات من المكونات الدهنية للدماغ والأنسجة العصبية كما أنها تعتبر مكونات أساسية لمادة البروتوبلازم لجميع خلايا الجسم كما يعد فوسفاتيديك كولين مركبا لخزن الكولين في الدماغ .يوجد بكثرة في صفار البيض ويدخل أيضا في تركيب البروتينات الدهنية وخصوصا الكيلومايكرون chylomicrones

$$
\begin{array}{l}
CH_2-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R_1 \\
| \\
CH-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R_2 \\
| \\
CH_2-O-\underset{\underset{\displaystyle O}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{P}}-O-CH_2-CH_2-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{N^+}}-CH_3
\end{array}
$$

فوسفاتيديل كولين

كولين

2 -**<u>مركبات فوسفا تيديل ايثانول امين (سيفالين)</u>**

توجد هذه المركبات في أنسجة الدماغ وتكون ممتزجة مع مركبات فوسفاتيديك سيرين وتشترك هذه المركبات في عملية تخثر الدم (Blood coagulation) وتوجد في أنسجة الدماغ والأنسجة العصبية .

3 -**<u>فوسفاتيديل سيرين</u>** كذلك يوجد بكثرة في الأنسجة العصبية والدماغية .

4 -**<u>فوسفاتيديل انيوسيتول</u>** وهو كذلك يوجد بكثرة في الأنسجة العصبية والدماغية .

$$CH_2-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R_1$$
$$CH-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R_3$$
$$CH_2-O-\underset{\underset{O}{|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{P}}-O-CH-CH_2-NH_3^+$$

فوسفا تيديل ايثانول امين

$$CH_2-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R_1$$
$$CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R_3$$
$$CH_2-O-\underset{\underset{O}{|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{P}}-O-CH_2-\underset{\underset{H_3N^+}{|}}{CH}-COO$$

فوسفا تيديل سيرين

5 -**<u>الليبيدات الاسفنجية Sphingo lipids</u>** : -سميت هذه المركبات بهذا الاسم وذلك لاحتوائها على المركب المسمى (سفنجوسين) أو احد مشتقاته توجد السفنجولبيدات في أغشية الخلايا الحيوانية والنباتية .

$$CH_3(CH_2)_{12}CH=CH-\underset{}{\overset{OH}{\overset{|}{CH}}}-\overset{H_2N}{\overset{|}{CH}}-CH_2OH$$

كحول أحادي غير مشبع — ايثانول أمين

(التركيب الكيمياوي للسفنجوسين)

من أهم السفنجولبيدات هي مركبات السيرامايد حيث يتكون من حامض دهني مرتبط مع سفنجوسين يعمل السيراميد كمركب وسطي في تكوين أنواع أخرى من الليبيدات الإسفنجية وتحتوي جميع الدهون الإسفنجية على وحدة سيراميد .

$$CH_3(CH_2)_{12}CH=CH-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R}{\underset{|}{CH}}-CH_2OH$$

سيراميد

مركبات السفنجومايلين Sphingomylins

تتكون من ارتباط وحدة السيراميد مع فوسفات الكولين وتعد هذه المركبات مكونات مهمة لغلاف (المايلين) المحيط بالألياف العصبية كما تعد من المكونات الأساسية لبروتوبلازم الخلية توجد بكثرة في صفار البيض والدماغ والكبد والكليتين تعد مركبات السفنكومايلين أكثر ثباتا واستقرارا في تركيب الخلية من الدهون المفسفرة.

$$CH_3(CH_2)_{12}-CH=CH-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R}{\underset{|}{CH}}-CH_2-O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O^-}{|}}{P}}-O-CH_2-\overset{+}{N}(CH_3)_3$$

سفنجومايلين

<u>4 - التربينات Terpenes</u>

هناك علاقة بين هذه الدهون ومركبات الايسوبرين Isoprene والحاوية على خمس ذرات كاربون حيث أن هذه الدهون تحتوي على مضاعفات الايسوبرين (مضاعفات الخمسة وتشتمل التربينات على مركبات Citral وpinene والكافور والسكوالين وجيرانويل وفارنيسول كذلك تشتمل على الأحماض الراتنجية والمطاط وصبغات نباتية مثل الكاروتين وفيتامين A والسكوالين .كذلك الفايتول وهو الجزء الكحولي الذي نحصل عليه عند تحلل الكلوروفيل .

$$CH_2{=}C(CH_3){-}C{=}CH_2$$

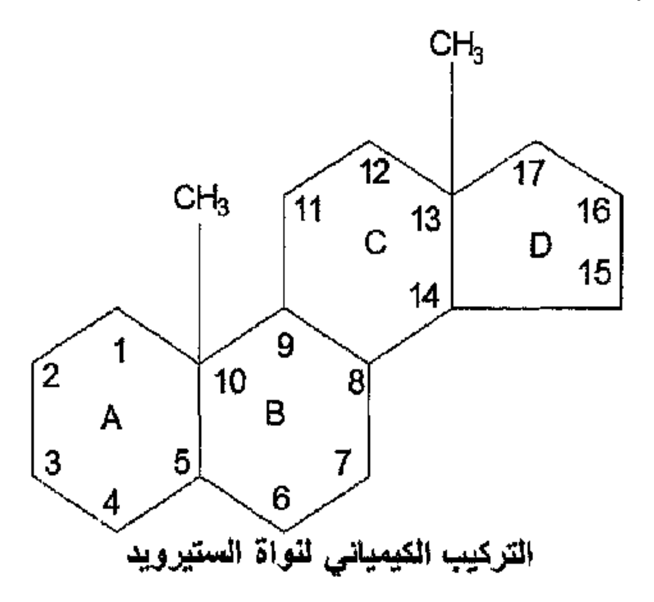
(Isoprene)

$$CH_3{-}CH(CH_3){-}(CH_2)_3{-}CH(CH_3){-}(CH_2)_3{-}CH(CH_3){-}(CH_2)_3{-}C(CH_3){-}CH{=}CH{-}CH_2(OH)$$

Phytol

5 -الستيرويدات Steroids

تتألف الستيرويدات من نواة الستيرويد والتي هي عبارة عن ثلاثة حلقات سداسية A,B,C مندمجة مع بعضها يطلق عليها Phenanthrene متصلة بها حلقة خماسية (D). من الستروبدات المهمة التي توجد في الطبيعة هي أحماض الصفراء Bile acids والهرمونات الجنسية الذكرية والانثوية وهرمونات الادرينالين .



التركيب الكيمياني لنواة الستيرويد

يوجد هذا النوع من السيترويدات بكميات قليلة جدا في الخلايا إلا أن احد أصناف الستيرويدات المسمى Steroles يوجد بكميات كبيرة جدا. تحتوي الستيرولات على مجموعة كحولية هيدروكسيلية تتصل بذرة الكاربون الثالثة

وتحتوي أيضا على سلسلة متشعبة اليفاتية تتكون من 8 -10 ذرات كاربون تتصل بذرة الكاربون رقم (17)

يعد الكلولسيترول من أكثر الستيرولات وجودا في الأنسجة الحيوانية ويوجد أما بصورة حرة Free أو مرتبطة Conjugated والكولسترول هو المركب الوسطي في جميع تكوين الهرمونات الستيرويدية ويوجد بتركيز عالي في الدماغ ويرتبط معظم الكولسترول في الدم مع أحماض دهنية غير مشبعة عند ذرة الكاربون رقم (3) التي تقع عليها مجموعة الهيدروكسيل ويمكن توضيح التركيب الكيمياوي للكوليسترول كما هو مبين في أدناه :

Cholesterol (كولسترول)

يعتبر فيتامين (D) احد مشتقات الدهون الستيرويدية وكذلك الهرمونات الجنسية وأملاح الصفراء.

6 - الشموع Waxes

تعد الشموع مركبات لأحماض دهنية وكحولات أحادية الهيدروكسيل وذات سلسلة هايدروكاربونية طويلة والشموع موجودة في

الطبيعة بشكل مزيج من اللبيدات تغطي سطح الجلد و أوراق النباتات وكذلك فهي موجودة في كيوتكل الهيكل الخارجي لعدة أنواع من الحشرات .

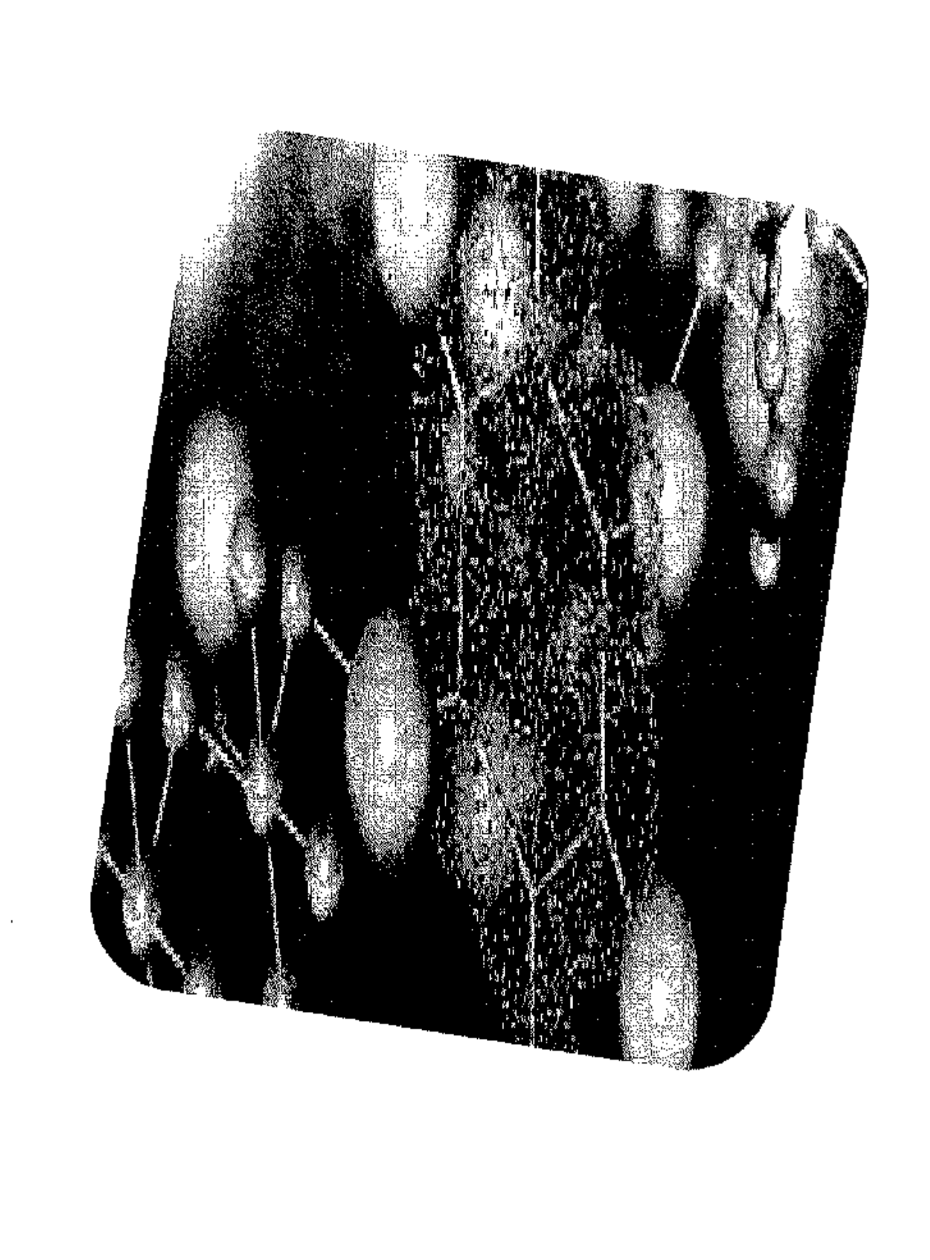
المواد الشمعية الطبيعية كشمع العسل مثلا تحتوي إضافة إلى ذلك على مركبات أخرى كالبارافينات ويعد المركب مايرسيل بالمتيت myricel palmitate احد المركبات الشمعية التي تدخل في تركيب الخلايا السداسية لعسل النحل كما يكون المركب Ianolin المادة الشمعية التي تغطي شعيرات الصوف .

$$CH_3(CH_2)_{14}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-(CH_2)_{28}-CH_3$$

(Myricel palmiate)

الفصل الخامس

الأنزيمات



5

الفصل الخامس

الأنزيمات Enzymes

هـي عبـارة عـن عوامـل مسـاعدة بايولوجيـة أسـاس تكوينهـا البـروتين تقـوم بزيـادة سـرعة التفـاعلات الكيمياوية داخل الخلية الحية دون أن تـؤثر علـى ثابـت التعادل (التوازن) أو ما يسمى بـ equilibrium constant كـذلك فهـي لا تتغير أو تستهلك خـلال التفـاعلات المختلفـة وقـد تعـرف الأنزيمـات بصـورة مختصـرة بأنهـا بروتينات متخصصة Specific proteins أن الأنزيم لا يخلق التفاعل من العدم بـل انه يزيد من سرعة مئات المرات وعند انتهاء التفاعل يبقـى الأنـزيم كمـا هـو أي لا يتغير وبذلك يستطيع أن يكرر عمله عدة مرات .

يعتبر الأنزيم Carbonic anhydrase من أسرع الأنزيمات لحد الان حيث انه يقـوم بتحويـل (تميـة) ثـائي اوكسـيد الكـاربون CO_2 في الـدم إلى حـامض الكاربونيك carbonic acid H_2CO_3 حيث تتمكن كل جزيئة أنزيم من تمية (تحويل) 10^5 جزيئة CO_2 في الثانية الواحدة وتقدر سرعة هذا التفاعل بوجود الأنـزيم بـ 10^7 مـرة مقارنـة مـع حالـة عـدم وجـود الأنـزيم . أن الأنـزيم الكامـل يتكون من جزيئين وهما :

HOloenzyme= apoenzyme + coenzyme

أنزيم كامل   جزء بروتيني   جزء غير بروتيني

(مرافق أنزيمي)

قد يكـون المرافـق الأنزيمـي ايـون معـدني metal ion أو قـد يكـون جزيئـة عضـوية organic molecule مثـل NAD أو FAD أو TPP في حالـة التفاعـل يكـون هـذان الجزئـان ملتصـقان أمـا خـارج التفاعـل فيكونـان منفصـلان عـن

بعضهما .هناك بعض الأنزيمات تتكون من جزء بروتيني فقط مثل الأنزيمات الهاضمة كالبيسين والتريبسين . قد يرتبط المرافق الأنزيمي بقوة مع الأنزيم ويسمى في هذه الحالة بـ prosthetic group أو قد يرتبط بارتخاء قد يشتق اسم الأنزيم من اسم المادة الأساس التي يعمل عليها مثل أنزيم urease الذي يعمل على مادة اليوريا أو Amylase والذي يعمل على مادة الاميلوز Amylose أي ينتهي اسم الأنزيم بالمقطع (ase) وأحيانا ينتهي بالمقطع (in) مثل أنزيم chymotrypsn pepsin,trypsin, وفي هذه الحالة لانستدل على اسم المادة الأساس من خلال اسم الأنزيم . يمكن أيضا اشتقاق اسم الأنزيم من خلال التفاعل الذي يشترك به كأن يكون تفاعل أكسدة اوتفاعل اختزال اوتفاعل تميه .... الخ .

أن المادة التي يعمل عليها الأنزيم خلال التفاعل تسمى بالمادة الأساس substrate اوتسمى بمادة التفاعل اوالمادة الخاضعة وتكون عادة ذات حجم اصغر بكثير من حجم جزيئة الأنزيم وترتبط المادة الأساس مع الأنزيم اثناء التفاعل من خلال مواقع معينة موجودة على سطح جزيئة الأنزيم تسمى بالمواقع الفعالة active sites اوتسمى بالمواقع التحفيزية catalytic sites والمواقع الفعالة عادة تكون مراكز نشطة وفعالة تتكون من حامض اميني معين اوعدة أحماض امينية بحيث يكون جزء من جزيئة الأنزيم متمما ومشابها لشكل المادة الأساس بحيث عندما ترتبط جزيئة المادة الأساس مع جزيئة الأنزيم خلال التفاعل فأنها ترتبط بطريقة تشبه الطريقة التي يرتبط بها المفتاح مع القفل مما اصطلح على هذا الارتباط بفرضية اونظرية القفل والمفتاح .

LOCK and key THEORY

$$E + S \rightleftharpoons E\text{-}S \rightleftharpoons E + P$$

معقد انزيمي ناتج

تصنيف الأنزيمات Enzymes classification

أن التسمية النظامية للأنزيمات والتي وضعت حسب توصيات الاتحاد العالمي للكيمياوين الحياتيين عام (1972) هو نظام (IUB) يشتمل على مايلي International united Biochemists يشتمل على مايلي:

1 -أنزيمات الأكسدة والاختزال Oxido-reductases وهي جميع الأنزيمات التي تعمل على تفاعلات الأكسدة والاختزال مثل أنزيم Alcohol dehydrogenase .

2 -الأنزيمات الناقلة Transferases وهي تشمل جميع الأنزيمات الناقلة لمجاميع كيمياوية إثناء التفاعل مثل نقل المجاميع الامينية والكاربوكسيلية أو مجاميع مثيلية ....الخ ،مثل transaminase .

3 -الأنزيمات المميئة Hydrolases وهي تشمل جميع الأنزيمات التي تعمل على تفاعلات التحلل المائي مثل الأنزيمات الهاضمة كالاميليز Protease, Amylase و peptidase

4 -الأنزيمات الفاصلة بدون تميؤ Lyases: وهي الأنزيمات التي تشترك في تفاعلات حذف مجاميع كيمياوية بدون تميؤ حيث تزيح مجموعة من مادة أساس لتكوين آصرة ثنائية أو قد تضيف مجموعة إلى الآصرة الثنائية للمادة الأساس لتكوين آصرة منفردة وتعمل هذه الأنزيمات على الأواصر C-O,C-S,C-N,C-C مثل أنزيم Pyruvate decarboxylase .

5 -الأنزيمات المناظرة Isomerases: تشتمل على جميع الأنزيمات التي تعمل على تغير احد متناضرات مركب إلى مركب مناظر له مثل أنزيمات Cis-trans isomerases وأنزيمات Epimerases .

6 -الأنزيمات المكونة (المخلقة) Ligases: وهي الأنزيمات التي تحفز عملية ربط جزيئتين كل منهما بالأخر وتقترن هذه العملية بانشطار آصرة بايروفوسفات لجزيئة الـATP من الامثلة على هذا النوع هو RNA ligase .

التخصص الأنزيمي Enzyme specificity

تمتلك الأنزيمات درجة عالية من التخصص في التفاعلات التي تساعد فيها وهناك ثلاثة أنواع رئيسية في التخصص الأنزيمي وهي :

1 -تخصص المجموعة Group specificity :في هذه الحالة تعمل الأنزيمات على عدد مختلف من مواد الأساس والتي تمتلك خواص تركيبية مشتركة مثل أنزيم Hexokinase والذي ينقل مجموعة فوسفاتية من الـ ATP إلى جميع السكريات الأحادية سداسية الكاربون.

2 -التخصص المطلق absolute specificity : في هذه الحالة يعمل الأنزيم على مادة أساس واحدة ولا يعمل على أي مادة أساس أخرى حتى وان كانت هذه المادة مشابهة للمادة الأصلية التي يعمل عليها مثل أنزيم Glucokinase والذي يساعد في نقل مجموعة فوسفاتية من الـ ATP ألى الكلوكوز فقط .

3 -التخصص المجسم stereo specificity : - أي انه إذا كانت المادة الأساس على شكل صيغتين مجسمتين الاانهما كيمياويا متشابهتان بحيث يختلفان فقط في ترتيب الذرات فالأنزيم من هذا النوع يقوم بتحليل صيغة مجسمة واحدة للمادة الأساس فمثلا L-amino OXidase يقوم بأكسدة الأحماض الامينية من نوع L فقط بينما يقوم D-amino oxidase بأكسدة الأحماض الامينية نوع D .

العوامل التي تؤثر على فعالية (سرعة) الأنزيم

هناك أربعة عوامل رئيسية تؤثر على فعالية الأنزيم وهي : -

1 -درجة الحرارة Temperature.

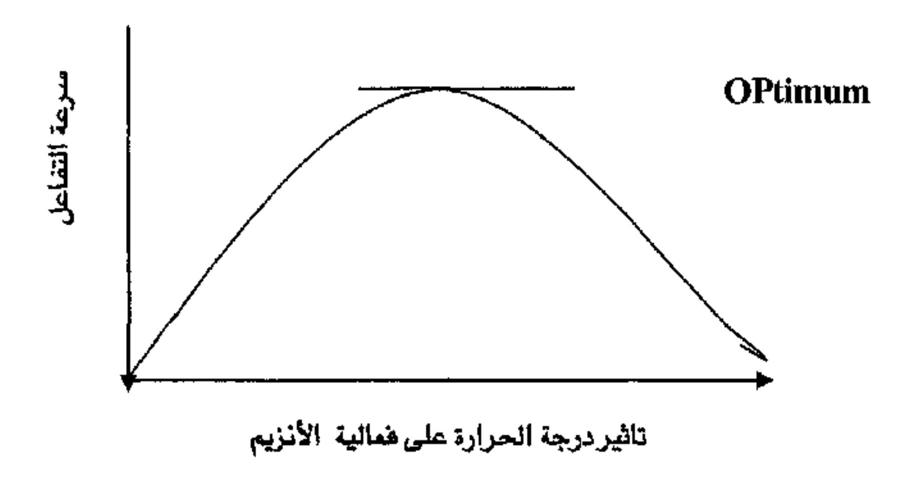
2 -درجة الأس الهيدروجيني PH.

3 -تركيز المادة الأساس substrate concentration.

4 -تركيز الأنزيم enzyme concentration.

1. ارتفاع درجة الحرارة : -

إن ارتفاع درجة الحرارة يزيد من فعالية الأنزيم بشرط أن لا يزيد هذا الارتفاع إلى الحد الذي يؤدي إلى مسخ الأنزيم (دنترة الأنزيم) حيث أن ارتفاع درجة الحرارة يعمل على زيادة الطاقة الحركية لجزيئة الأنزيم وبالتالي إلى زيادة الاحتكاك بين الأنزيم والمادة الأساس وان زيادة درجة الحرارة عن 50 مئوية بصورة عامة تؤدي إلى فقدان الأنزيم لخواصه الطبيعية وبالتالي يترسب فاقدا فعاليتة البايولوجية .



تاثير درجة الحرارة على فعالية الأنزيم

تأثير تركيز المادة الأساس

عند زيادة تركيز المادة الأساس فان سرعة التفاعل الأنزيمي تزداد إلى الحد الذي لا يحدث بعده أي زيادة في هذه السرعة بحيث تبقى سرعة التفاعل ثابته مهما زاد تركيز المادة الأساس وعند هذه النقطة يطلق على سرعة التفاعل بالسرعة القصوى (Maximum Velocity) (Vmax) حيث تكون جزيئة الأنزيم مشبعة بالمادة الأساس بحيث تنخفض سرعة التفاعل الأنزيمي بعد هذه النقطة

عند زيادة تركيز المادة الأساس وقد افترض ميكليس – مينتين معادلة بذلك كما هو موضح أدناه:

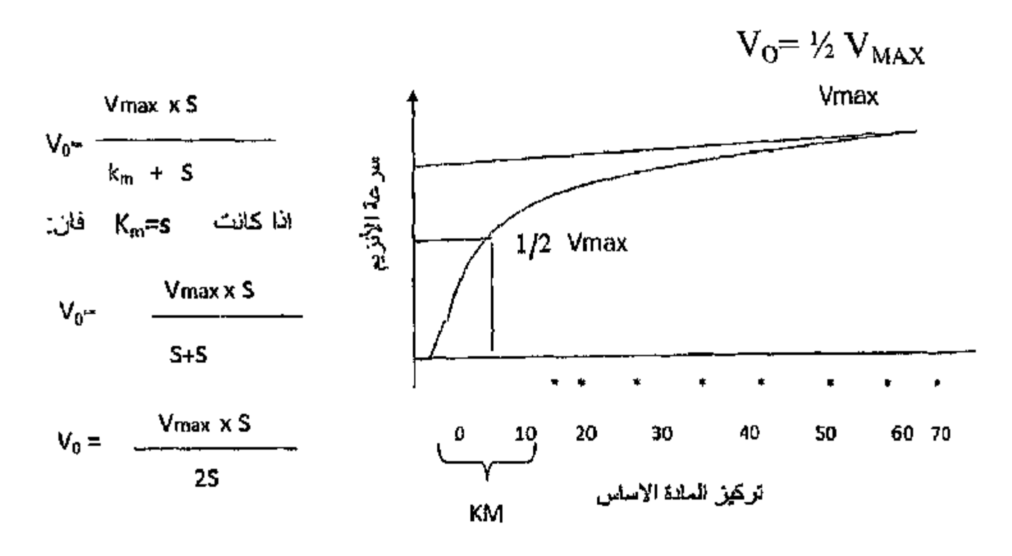
حيث أن السرعة الابتدائية $=V_0$

السرعة القصوى$=Vmax$

تركيز المادة الأساس$=S$

ثابت ميكليس – مينتين= Km وهو قيمة تركيز المادة الأساس عند نصف السرعة القصوى

$V_O= ½ V_{MAX}$



2.تركيز الأنزيم : –

عند زيادة تركيز جزيئات الأنزيم مع ثبات تركيز المادة الأساس فان ذلك يؤدي في البداية إلى زيادة سرعة التفاعل الأنزيمي إلى أن يصل إلى سرعته القصوى كما ذكرنا سابقا وبعد الوصول إلى هذه النقطة سوف تنخفض سرعة التفاعل .

3.تاثير درجة الأس الهيدروجيني PH

بما أن الأنزيمات هي عبارة عن مواد بروتينية فان أي تغير في الـــ PH سوف يؤثر تأثيرا كبيرا على الصفات الأيونية للمجاميع الامينية

والكاربوكسيلية الموجودة في جزيئة البروتين وبالتالي سوف تؤثر على الموقع الفعالة للأنزيم وكذلك على هيئته وشكله إضافة إلى القيم العالية أو الواطئة نوعا ما من الـ PH سوف تؤدي إلى تغير الحالة الطبيعية للبروتين Denaturation ومن ثم إلى الإقلال من فعالية الأنزيم وان لكل أنزيم PH مثالي optimum يعمل فيه ذلك الأنزيم بطاقتة القصوى كما موضح في الأمثلة التالية : -

اسم الأنزيم	PH
Pepsin	1.5
Trypsin	7.7
Arginase	9.7

التصنيف النظامي للأنزيمات

1.أنزيمات موكسدة –مختزلة Oxido-reductases

1,1 تعمل على أكسدة CHOH

1,2 تعمل على أكسدة C=O

1,3 تعمل على أكسدة CH=CH

1,4 تعمل على أكسدة $CH= NH_2$

2.أنزيمات ناقلة transferases

2,1 تنقل مجاميع ذو ذرة كاربون واحدة

2,2 تنقل مجاميع الديهايدية أو كيتونية

2,3 تنقل مجاميع اسيلية

2,4 تنقل مجاميع كلايكو سيلية

3.أنزيمات مميئة Hydrolases

3,1 تعمل على تمئ للاستر

3,2 تعمل على تمئ الأواصر الكلايكو سيلية

3,3 تعمل على تمئ الأواصر الببتيدية

3,4 تعمل على تمئ الأواصر C-N

4.أنزيمات فاصلة بدون تمئ الآصرة Lyases

4,1 تعمل على الآصرة C-C

4,2 تعمل على الآصرة C-O C –O

4,3 تعمل على الآصرة C-N

5.أنزيمات مناظرة Isomerases

5,1Racemases

5,1 cis-trans isomerases

6.أنزيمات مخلقة Ligases

6,1 تعمل على الآصرة C-O

6,2 تعمل على الآصرة C-S

6,3 تعمل على الآصرة C-N

6,4 تعمل على الآصرة C-C

أن الاسم النظامي لأي أنزيم يتكون من أربعة أرقام حيث يشير الرقم الأول من اليسار إلى احد الأصناف الرئيسية الستة السابقة أما الرقم الثاني يشير إلى الصنف الثانوي sub –Glass ،أما الرقم الثالث فيشير إلى الصنف تحت الثانوي sub-sub-Glass أما الرقم الرابع والأخير فهو مجرد رقم تسلسلي للأنزيم ويسبق الاسم النظامي لكل أنزيم عادة الاختصار E-C .

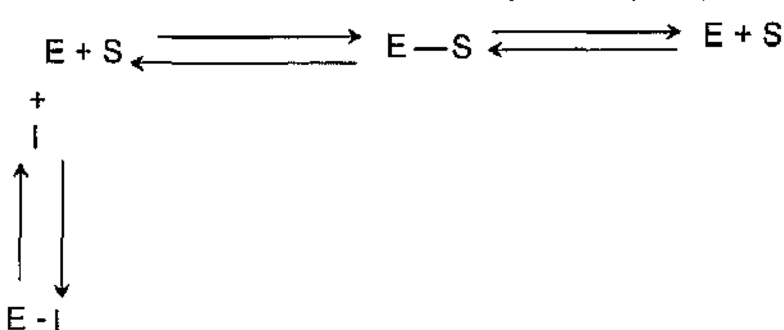
التثبيط الأنزيمي Enzyme inhibition

هي العملية التي يتم فيها أعاقة عمل الأنزيم نتيجة لمؤثرات خارجية فيزياوية اوكيمياوية وهناك نوعان رئيسيان من أنواع التثبيط وهما : -

1. التثبيط التنافسي competitive inhibition

يحصل هذا النوع من التثبيط نتيجة لتنافس كل من المادة الأساس substrate والمادة المثبطة inhibitor على الارتباط بالمواقع الفعالة active sites وبالامكان التغلب على هذا النوع من التثبيط بزيادة تركيز المادة الأساس في محيط التفاعل وتعتمد درجة التثبيط في هذا النوع على تركيز كل من المادة المثبطة والمادة الأساس وعلى الألفة النسبية relative affinity.

في التثبيط التنافسي يتحد الأنزيم E مع المثبط I بصورة عكسية لينتج عنه مركب معقد والذي يتنافس مع المركب المعقد E-S بحيث تتغير قيمة KM ولكن لا تتغير السرعة القصوى .



2. التثبيط اللاتنافسي un competitive inhibition

لايمكن التغلب على هذا النوع من التثبيط بزيادة تركيز المادة الأساس إذ يرتبط المثبط بصورة غير عكسية بموقع ما على سطح الأنزيم وليس بالموقع الفعال لذا لايمكن التغلب على المادة المثبطة بزيادة تركيز المادة الأساس ويعتمد التثبيط اللاتنافسي على تركيز المادة المثبطة والألفة الموجودة بين المادة المثبطة

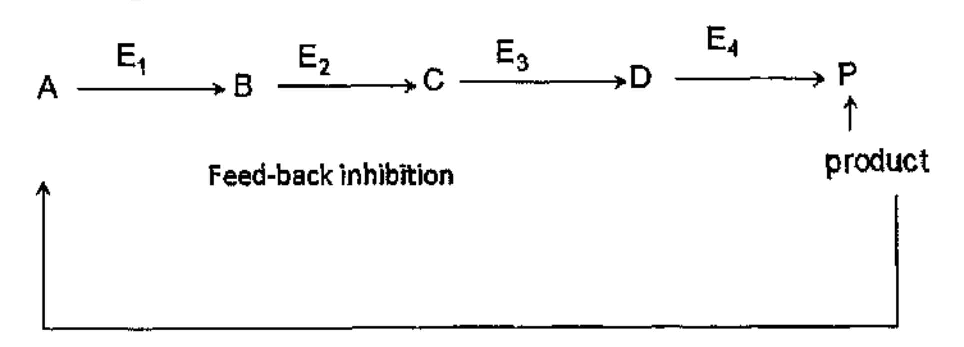
والأنـزيم وتبقـى قيمة km ثابتـة ولا تتغير في هـذا النـوع مـن التثبيط بينمـا لا تصـل سرعة التفاعل إلى السرعة القصوى .

الأنزيمات الالوستيرية Allosteric enzymes : -

تعني كلمة allosteric (الموقع) أو الطرف الأخر another site وللأنزيمات الالوستيرية طرف أو موقع أخر منظم يختلف عن الطرف المحفز ترتبط فيه المواد المؤثرة أو المعدلة modulators وتتكـون عـادة آصـرة تسـاهمية بـين المـادة المؤثرة والأنزيم .

أن المؤثر أو المحفـز الموجـب stimulatory هـو مركـب يعـزز اقتـران المـادة الأساس بالأنزيم بينما المؤثر السالب negative effectors هو المركب أللذي يقلل من اقتران المادة الأساس بالأنزيم حيث أن اقتران المؤثرات بالطرف (الموقـع) المنظم يغير خواص الموقع الفعال للاقتران بالمادة الأساس .

تعمل الأنزيمات في معظم الخلايا على شكل سلاسل متتالية تسمى أنظمة متعدد الأنزيم multi enzyme system حيث يكون فيها نـاتج الأنـزيم الأول مـادة أساس للأنزيم الذي يلية وهكذا وغالبا ما تقع الأنزيمات الالوستيرية في الخطوة الأولى أو في بداية المسار الطويل للعملية الايظية حيث يعمل النـاتج النهـائي للمسـار مؤثرا سالبا للأنزيم المنظم وهذا ما يدعى بتثبيط النـاتج النهـائي أو تثبيط التغذيـة المرتـدة والـذي يسـمى بـــ feed –back inhibition مثل أنـزيم ATC Aspartate transcarbamylase وتثبيط التغذية المرتدة هو أن الأنزيم يثبط بناتج التفاعل



أهمية الأنزيمات : -

للأنزيمات أهمية كبيرة في التشخيصات السريرية حيث أن مصل الإنسان يحتوي على عدد من الأنزيمات ذات الفعالية الثابتة والمحددة في الحالات الطبيعية .أما في حالات المرض فقط لوحظ زيادة أو نقصان في فعالية هذه الأنزيمات مما يعطي دلالة على بعض الأمراض ومن هذه الأنزيمات أنزيم Lipase والاميليزAmylase والفوسفاتيز الحامضي و (GPT)، (GOT) والذي هو Glutmate pyruvic transaminase (GPT) اما (GOT) فهوGlutamate Oxallo transaminaseوللأنزيمات أيضا استعمالات تطبيقية في الصناعة فان فعالية بعض الأنزيمات تعطي دلالة على كفاءة المعاملة الحرارية التي تعرضت لها المادة الغذائية وتستخدم كذلك لتقدير درجة التلوث البكتيري للأغذية بالكشف عن الأنزيمات الميكروبية التي تتوافر عادة في الحليب وبالامكان أيضا استعمال الفحص الأنزيمي للتعرف فيما إذا كانت المنتجات النباتية المخزونة صالحة للاستخدام الغذائي وهناك استعمالات أخرى عديدة في الصناعات الغذائية والمشروبات الغازية والأدوية والمبيدات الزراعية .

الأشكال الفعالة وغير الفعالة للأنزيمات : -

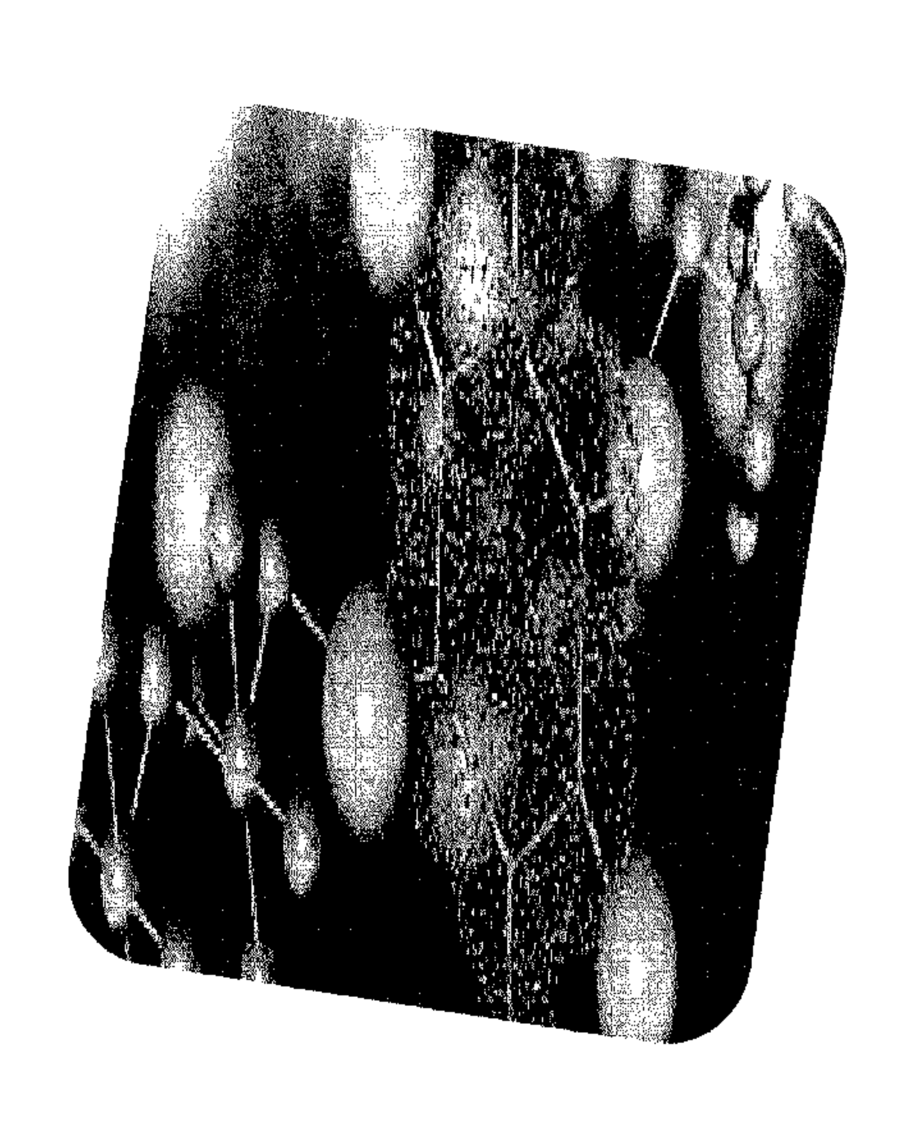
تطرح بعض الأنزيمات في مختلف الأجهزة الحياتية بشكل غير فعال يسمى بـ proenzyme أو zymogen ويتحول إلى أشكالها النشطة بفعل أنزيمات أخرى أو مواد عضوية فمثلا يقوم الأنزيم Entrokinase بتحويل (trypsinogen) إلى Trypsin نشط كما تقوم كبريتات الامونيوم أو المنغسيوم بهذا الدور أيضا كما يتحول Pepsinogen إلى pepsin بفعل HCL الموجود في المعدة وهناك فوائد عملية لوجود الشكل غير الفعال للأنزيم فمثلا يوجد الأنزيم الخاملprothrombin في الدم بهذا الشكل وعند حدوث جرح تتكسر الصفائح الدموية وتحرر الأنزيم Thrombokinase الذي ينشط بوجود ايونات الكالسيوم ويحول الأنزيم الخامل prothrombin إلى Thrombin والذي يحول Fibrinogen

إلى Fibrin والذي يترسب على شكل خيوط بيضاء متقاطعة تضم بينها كريات الدم الحمراء وتسمى بالجلطة Clotting كما يمكن أن يكون التحول من الشكل غير الفعال إلى الفعال بواسطة ايون الهيدروجين أو بوجود أنزيم كما في المثال.

$$\text{Pepsinogen} \xrightarrow{H^+} \text{Pepsin}$$

الفصل السادس

الفيتامينات





الفصل السادس

الفيتامينات Vitamins

كان يعتقد سابقا بان الفيتامينات هي مركبات عضوية تشبه المركبات الامينية من ناحية الخصائص الكيمياوية لذا سميت بالبداية Vitamines وتتكون من مقطعين وهي Vita وamines أي الأمينات الحيوية ولكن فيما بعد حذف المقطع الأخير (e) لتصبح كلمة vitamins وليس vitamines وهي الصحيحة حيث اكتشف فيما بعد هو انه ليست جميع الفيتامينات هي مركبات امينية وسبب اعتقاد العلماء بان الفيتامينات مركبات امينية لان أول فيتامين اكتشف هو فيتامين B1 الحاوي على مجموعة امينية.

أن الفيتامينات هي عبارة عن مركبات عضوية معقدة التركيب تحتاجها الخلية الحية بكميات قليلة جدا لأغراض النمو الطبيعي والتكاثر ولا تستطيع بعض الكائنات الحية في بنائها كخنزير غينيا والإنسان وتظهر حالات نقص الفيتامينات في الأشخاص الذين لا يحصلون على غذاء متوازن أن حاجة الأشخاص إلى الفيتامينات تختلف نسبيا من إنسان إلى أخر ولكن الجسم بصورة عامة يحتاج إلى معدل ثابت من الفيتامينات ويوميا وتسمى القيمة اليومية (Daily Value)فمثلا القيمة اليومية من فيتامين C تقدر بـ 60 ملغم لذا فان أقراص فيتامين C التي يكتب عليها 50٪ تعني أنها 30 ملغم لا تعرف الوظائف الدقيقة لأغلب الفيتامينات لكن نعتقد بأنها تقوم بوظيفة الأنزيمات المساعدة Coenzymes وخاصة الفيتامينات الذائبة بالماء ويمكن أن يطلق مصطلح (essential dietary)على الفيتامين أي معناه العامل الأساسي للغذاء يمكن تقسيم الفيتامينات إلى :

أ -فيتامينات ذائبة بالماء water _soluble vitamins **وهي مثل :**

1 - Thiamine (B1)

1 - (B2) Riboflavin

3 -(B3) Nilacin

4 -(B4) Pantothenic

5 -(B6) Pyridoxine أو Pyridoxamine Pyridoxal

6 -(B7) Biotin

7 -حامض الفوليك (B8) Folic acid

8 - (B12) Cyano cobalamine

وجميع هذه الفيتامينات هي من مجموعة B أو ما يسمى B-complex حيث أنها تشترك بصفة الذوبان في الجزء المائي المستخلص من الحليب كما إن أعراض نقصها في الإنسان متشابهة ومتداخلة .

9 -Ascorbic acid وهو ذائب بالماء لكن لا يعتبر من مجموعة (B)

1 -Thiamine(B1) الشكل الفعال له هو Thiaminepyrophosphate(TPP) يعمل مع حامض الليبويك كمرافق أنزيمي للأنزيمات التي تحفز عمليات إزالة الكاربوكسيل (Decorboxylation) من أحماض ∝-ketoacids ومن السكريات الكيتونية كما يكون (TPP) مرافقا لأنزيم Transketolases ومصادر فيتامين (B1) هي الخبز الأسمر واللحوم والحليب والخضر ونقصه يؤدي إلى مرض beri-beri.

2 -Riboflavin (B2) أن الصيغة الفعالة لهذا الفيتامين هو (FMN) Flavin mono nucleotide و Flavin adenine dinucleotide تعمل هذه المرافقات في تفاعلات تاكسدية لحذف مجموعة الامين

للأحماض الامينية Oxidative deamination وكذلك في أكسدة B للأحماض الدهنية وكذلك في تفاعلات الفسفرة التاكسدية Oxidative phosphorylation ومصادره (B2)هي الخضر واللحوم والبيض والحليب ويؤدي نقصه إلى تشقق اللسان .

3 -(B6): يوجد بثلاثة إشكال وهي Pyridoxine Pyridoxal, Pyridoxamine, مصادر فيتامين (B6) هي جنين الحنطة والخميرة واللحوم وصفار البيض ونقصه يسبب اضطرابا في الجهاز العصبي وأمراض جلدية .

يوجد هذا الفيتامين بكثرة في المواد الغذائية المختلفة وقلما يحدث نقص لهذا الفيتامين في الإنسان يوجد البايرودوكسين في المنتجات النباتية بينما يوجد كل من البايرودكسال والبايرد وكسامين في المنتجات الحيوانية وهو مهم لبناء وهدم الأحماض الامينية أن الجزء الفعال هو pyridoxalphosphate حيث يشترك في تفاعلات مهمة وهي انتقال المجاميع وإزالة مجموعة الكاربوكسيل Decarboxylation

Pyridoxine Pyridoxal Pyridoxamine

(B12) Cyano cobalmine يوجد هذا الفيتامين كجزء من الأنزيم المساعد COB12 حيث يوجد في الحيوانات والأحياء المجهرية فقط ولا يوجد في النبات

Pantothenic acid (B4)- 4

يكون وجود هذا الفيتامين غير ضروري في الغذاء لكونه يمكن تكونيه داخل الجسم الإنسان من قبل بكتريا القولون .يقترن حامض البانتونيك مع الـ ATP والحامض الاميني cystein في الكبد ليكونا المرافق الأنزيمي Acetyl COA وهو ضروري لايض الكاربوهيدرات والدهون .

$$HO-CH_2-C(CH_3)_2-CH(OH)-C(=O)-NH(CH_2)_2-C(=O)-NH-C(=O)-O$$

Panto thenic acid

(B3)Niacin - 5

ويسمى أيضا nicotinic acid ويستطيع الإنسان من تحويله إلى Nicotin amide والذي هو جزء من المرافق الأنزيمي NAD والذي هو Nicotin amide adenine dinuleatide يتوفر النيكوتين امايد في اللحوم والبيض والطحين الكامل والخميرة ونقص هذا الفيتامين هو اسوداد اللسان واضطربات معدية والشكل المفسفر له فهو NADP وتعمل كمرافقات لأنزيمات الأكسدة والاختزال والتي يطلق عليها بأنزيمات ديهايدروجنيز المرتبطة بالبايريدين . Pyridine-linked dehydrogenase

Nicotine amide

Nicotinic acid

folic acid-6 حامض الفوليك : - مهم لبناء الحامض الاميني met والأحماض النووية لذرة كاربون يكثر في الخضر واللحوم يؤدي نقصه إلى فقر الدم في نخاع العظم . يتحول حامض الفوليك إلى الشكل المختزل THF_4 والذي يعمل ناقلا لذرة كاربون واحدة.

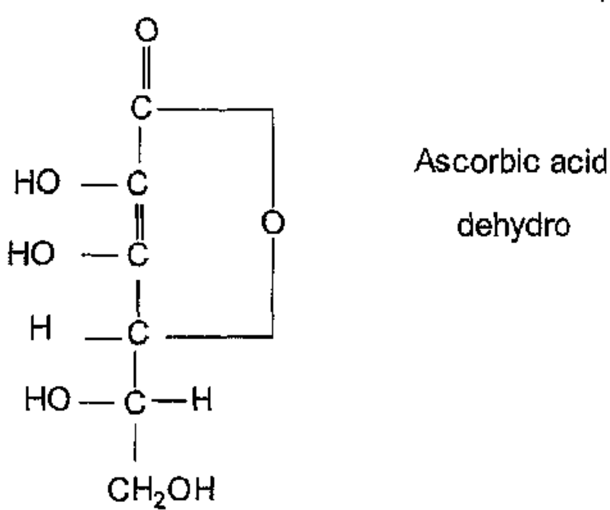
7 - Pantothenic acid يتحول حامض البانتوثنيك في الجسم إلى COA أو ما يسمى أيضا COA-SH وأهميته هي نقل مجموعة الاسيتايل ونقل مجموعة الأسيل الدهنية يكثر حامض البانتوثنيك في الحليب والبيض واللحوم والخميرة ونقصة يؤدي إلى اضمحلال القشرة الادرنيالية والتهاب المعدة والأمعاء وسقوط الشعر وتحوله إلى اللون الأبيض .

8 - فيتامين الـــ Biotin يعد هذا الفيتامين عامل مهم لنمو الخمائر وبعض البكتريا تأتي أعراض نقصه المتسببة من بياض البيض Anti –egg white injury factor بسبب تناول كميات كبيرة من بياض البيض دون صفارة التي تحتوي على بروتينات قاعدية تسمى Avidin مكونا معقدا كابتا الامتصاص البايوتين يشارك في الكثير من التفاعلات التي تحصل بها إضافة CO2 في عملية carboxylation

O
C
H-N NH
H-C C H
C —$(CH_2)_4$—C—NH—$(CH_2)_4$—CH —COOH
O NH$_2$
SH

التركيب الكيمياوي للبايوتين

9 -فيتامين (C) Ascorbic acid يوجد بنوعين المؤكسد والمختزل والشكل المختزل يطلق عليه Ascorbic acid وهو الشكل الفعال له حيث تتأكسد بسرعة dehydro ascorbic ويتحول في الجسم إلى حامض اسكوربيك بواسطة الكلوتاثيون .ويعد فيتامين (c) كمادة مضادة للاكسدة وتشترك في كثير من التفاعلات الذي يتضمن إدخال مجموعة الهيدروكسيل إلى الحامض الاميني proline وتحويل الحامض الاميني phe إلى Tyr وله آهمية في توليد فيتامين (E) يكثر في الفواكه والحمضيات والطماطة يؤدي نقصه إلى مرض الاسكريوط أعراض نقصه تشقق اللثة ونزف الدم وتشوه الأسنان .



ب - الفيتامينات الذائبة في الدهن Fat soluble vitamins

تشمل هذه الفيتامينات فيتامين K,E,D,A وتعتبر من مشتقات الدهون وهي لا تعمل كمرافقات أنزيمية كما هو الحال في الفيتامينات الذائبة بالماء

1 -فيتامين A: يحصل الإنسان على هذا الفيتامين بصيغته الأولية من النباتات على شكلB-caroten كما يحصل عليه بصيغته النهائية من المصادر الحيوانية. أن الـــB-caroten الموجود في الخضروات الصفراء

مثل فيتامين A بصيغته الأولية وان كل جزيء من B-caroten ينقسم في الأمعاء إلى جزيئتين ريتنول Retinol أو ما يسمى vit AI ويتأكسد فيتامين AI إلى Retinal وان الأخير يقترن مع البروتين Opsin ليكون رودبوسين Rhodopsin وهي الصيغة الحساسة للضوء والموجودة في شبكة العين. وهو ضروري لنمو الأنسجة الرابطة وفي التئام الجروح وامتصاص الحديد وفي بناء الهرمونات وهو مادة مضادة للتأكسد نقصه يؤدي إلى العشو الليلي والنقص الشديد يؤدي إلى جفاف قرنية العين والعمى التام وينتشر فيتامين A في الجزر والخضراوات والحليب والكبد والبيض والزبدة .

B Carotin

2

Retinol(vit A1)

2 -فيتامين D :يدعى هذا الفيتامين بالفيتامين الشمسي Solar vitamin وذلك لان تكوينه يشتمل على تعريض مركبات الستيرول للأشعة فوق البنسفجية حيث يتكون فيتامين D3 (Cholecalciferol) من الستيرول 7-ديهايدروكوليسترول والموجود في الجلد عند تعريضه للأشعة فوق البنفسجية ويتحول في الكبد إلى مركب أخر

Chlocalciferol(D_3)

ثم يتحول في الكلية إلى المركب المسمى (1,25 dihydroxy cholecaleiferol) ومختصرة (1,25 DHCC) وهذا الأخير يمثل الشكل الفعال لفيتامين D ويعمل كهرمون أيضا وظيفتة الأساسية تنظيم امتصاص الكالسيوم في الأمعاء ونقصه في الأطفال يؤدي إلى الإصابة بمرض الكساح أما في البالغين فنقصه يؤدي إلى تلين العظام والرخاوة يوجد بكثرة في زيت كبد الحوت وفي الحليب والزيدة والكبد .

3 -فيتامين E: يتألف هذا الفيتامين من مركبات التوكوفيرولات (Tocoferols للأنواع (β, α, γ) ويكون النوع α هو الاكثر فعالية وتكمن اهمية هذا الفيتامين بكونه مادة مضادة للتاكسد antioxidant

يكثـر فيتـامين E في أجنـة الحنطـة والـرز وبـذور القطـن والفسـتق والجـوز ونقصه يؤدي إلى ضمور العضلات والعظام والحيوانات .

4 -فيتامين k: تقوم البكتريا الموجودة في الأمعاء بتكوين هـذا الفيتـامين ويعمـــل هـــذا الفيتـــامين في الكبـــد في تعجيـــل إدخـــال مجموعـــة الكاربوكسيل إلى الكلوماتيك ضمن الــــ prothrombin وبهـذا يؤدي إلى تجلط الدم.

$$H_3C,\ CH_2-CH=C(CH_3)-(CH_2)_3-CH(CH_3)-(CH_2)_3-CH(CH_3)-(CH_2)_3-CH(CH_3)-(CH_2)_3$$

التركيب الكيمياوي لفيتامين k

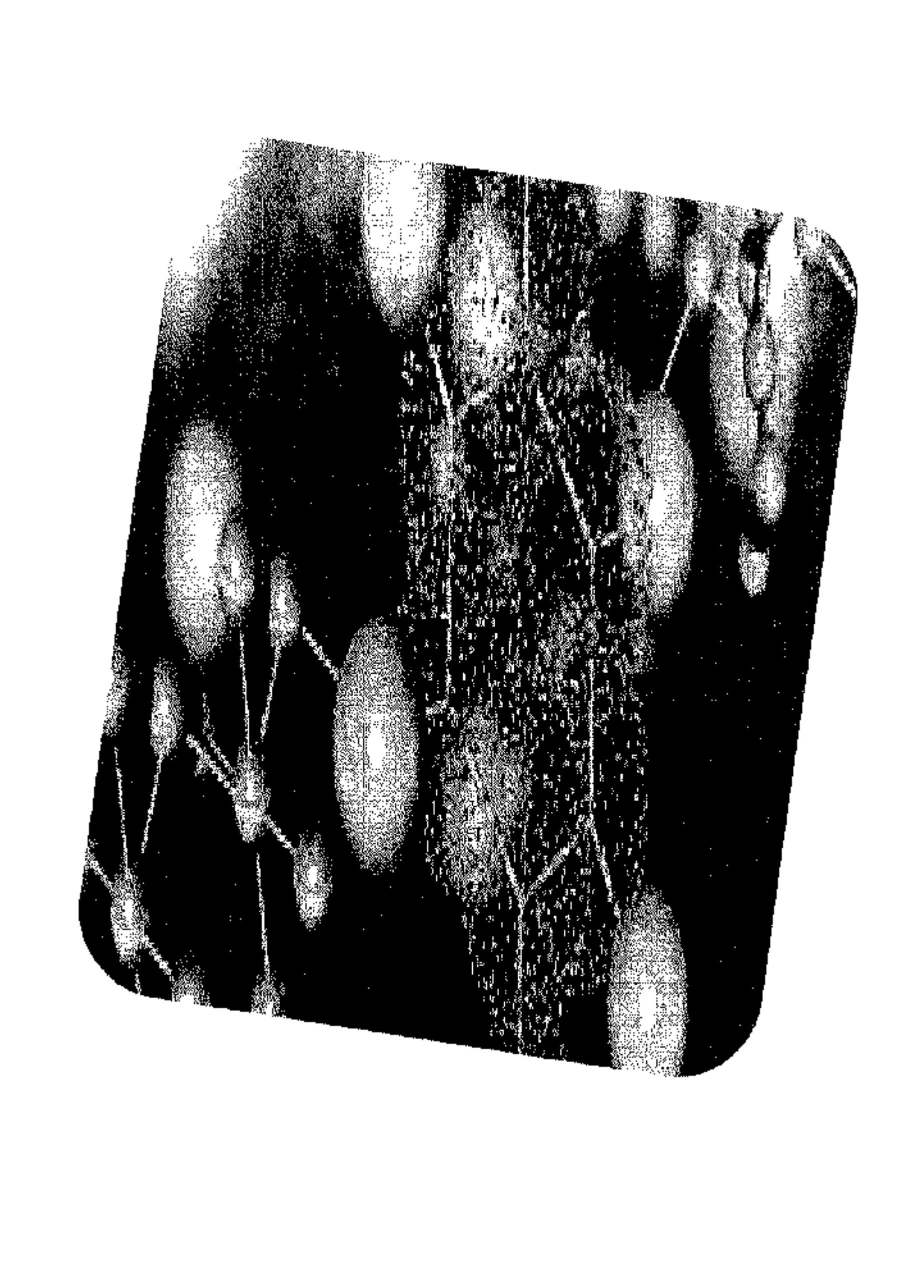
ويوجـد بكثـرة في الخضـر والكبـد ونقصـه يـؤدي إلى تـأخير تخثـر الـدم وكذلك مرض الرعاف (النزيف)

مرافقات أنزيمية عضوية لا تعتبر فيتامينات : -

لا تعـد جميـع المرافقـات الأنزيميـة العضـوية هـي فيتامينـات فمـثلا COQ وحامض الليبويك مرافقات أنزيمية لكنها لا تعتبر فيتامينات لكون نقصها لا يؤدي إلى حالات غير طبيعية في الإنسان يشارك COQ في عمليات نقل ذرات الهيدروجين والالكترونات في السلسة التنفسية أما حامض اللبيويك فيرتبط مع NAD وFAD وCOAو. TPP

الفصل السابع

النيوكليوتيدات والأحماض النووية



7

الفصل السابع

النيوكليوتيدات والأحماض النووية

Nucleotides' and nucleic acids

تعتبر النيوكليوتيدات الوحدات البنائية bulding blocks للأحماض النووية والنيوكليوتيدات هي جزيئات حيوية مهمة ذات وزن جزيئي قليل تتكون من قاعدة نيتروجينية (بيورينية أو بايريمدينية) + سكر خماسي رايبوزي أو دبوكسي رايبوزي +مجموعة فوسفات (حامض الفسفوريك) .

تكمن أهمية النيوكليوتيدات في أنها الوحدات الأساسية للحامضين النووين DNA و RNA كما تساهم بنقل الطاقة الكيمياوية من التفاعلات التي تنتج الطاقة إلى التفاعلات التي تحتاج إلى طاقة كما أن القسم الأخر يعمل كمرافقات أنزيمية مثل NAD وNADP و FAD كما تعمل النيوكليوتيدات كمركبات وسطية في التكوين الحياتي للكاربوهيدرات والدهون المعقدة .ويعمل أيضا (CAMP) الحلقي كوسيط لعدد كبير من الهرمونات والذي يدعى المرسل الثانوي (second messenger)

القواعد النتروجينية : -

هناك قاعدتان نايتروجينيتان تدخلان في تركيب الأحماض النووية DNA و RNA وهما : -

1. القواعد البيورينية وتشمل الادنين Adenine (A) والكوانين Guanine .(G)
2. القواعد البايريمدنية وتشمل السايتوسين (C) واليوراسيل (U) والثايمين (T)

وتتكون القواعد البيوريينية من حلقتين غير متجانستين كما موضح

بيورين   بايرميدين

يوجد الـ Adenine و Guanine وهما من القواعد البيورينية في كل من DNAو RNA على حد سواء ويوجد كذلك الـ Cytosineكقاعدة بايرميدنية في DNA و RNA أما بقية القواعد البايرمدنية وهما uracil و Thymine فيوجد الأول أي (u) في RNA بينما يوجد الثاني في DNA والأشكال التالية تمثل التركيب الكيمياوي للقواعد النتروجينية البيورنية والبايريمدنية .

(A)Adenine)

اما الاسم النظامي فهو (2amino -6-oxy purine) (6-amino purine)

اما قواعد البايرميدين الرئيسية فهي كما موضح في الرسم : -

Cytosine(c) | uracil (u) 2-4dioxyprimidine | Thymine(t) 5 methyl uracil

هناك اثنان من القواعد البيورينية هما الزانثين xanthine وهايبوزانثين Hypoxanthine والموجودان كمركبات وسطية ناتجة من العمليات الايضية للادنين . وهناك قواعد بيورينية وباريمدنية اخرى توجد بنسبة ضئيله في الأحماض النووية للبكتريا والفايروسات وهما مثل 5-hydroxy methyl cytosine ,7-methyl Guanine ,5-methyl cytosine

النيوكليوسيدات Nucleosides

هي عبارة عن قاعدة نيتروجينية Nitrogen base +سكر خماسي رايبوزي او ديوكسي رايبوزي ويشتق اسم النيوكليوسيدة من اسم القاعدة النتروجينية الداخلة في تركيبها فمثلا .

ادنيوسنAdenine +pentose suger (Ribose) = Adenosine

كوانوسينGuanine+pentose suger (Ribose) =Guanosine

سايتدينCytosine +pentose suger (Ribose) =cytidine

يوريدين Uracil +pentose suger (Ribose) =Uridine

ثايميدين Thymine +pentose suger (Ribose) = thymidine

في حالة البيورينات يكون الارتباط مابين القاعدة النتروجينية والسكر الخماسي بآصرة من نوع N-glycosylbond مابين ذرة النيتروجين رقم (9)وذرة الكاربون رقم (1) للسكر الرايبوزي .

اما في حالة البريمدينات فيكون الارتباط مابين ذرة النيتروجين رقم (1) وذرة الكاربون رقم (1) للسكر الخماسي الرايبوزي وتسمى ايضا N- glycosylbond ويمكن توضيح النيوكليوسيدات الوارد ذكرها اعلاه كما هو مبين في الاشكال اللاحقة .

Adenosine

N - glycosyl bond

Guanosine

N -glycosyl bond

CYtidine

N - glycosyl bond

Undine

N -glycosyl bond

H_2N N H H O N OHCH2 O OH H DeOxy cytidine N - glycosle bond

O N H H O N N -glycosyl bond OHCH2 O 1 4 3 2 OH H Deoxy Undine

التراكيب السابقة في الشكل اعلاه تمثل النيوكليوسيدات الشائعة ويتضح من التراكيب المذكوره ان هناك آصرة هي من نوع N-glycoylbond كما ذكرنا سابقا ترتبط مابين ذرة النيتروجين رقم (9) وذرة الكاربون الكاربون رقم (1) في حالة البيورينات ، اما في حالة البايريميدنيات فيكون الارتباط مابين ذرة النيتروجين رقم (1) وذرة الكاربون رقم (1). وان العلامة () فوق ذرات الكاربون للسكر الرايبوزي وضعت مجرد للتمييز بينها وبين القواعد النتروجينية اما اذا كان السكر الريبوزي من نوع deoxy اي يكون منقوص الأوكسجين على ذرة الكاربون رقم (2) فيضاف المقطع deoxy قبل اسم النيوكليوسيدة فمثلا تسمى deoxy guanosine وdeoxy adenosine او Deoxy cytidine وهكذا بالنسبة للبقية .

النيوكليوتيدات Nucleotide

هي عبارة عن نيوكليوسيدة مفسفرة اي تتكون من قاعدة نيروجينية +سكر خماسي+مجموعة فوسفات واحدة او اثنان او ثلاثة فاذا كانت مجموعة

فوسفات سميت نيوكليوتيدة احادية واذا كانت مجموعتا فوسفات سميت نيوكليوتيدة ثنائية واذا كانت ثلاثة مجموعات سميت نيوكليوتيدة ثلاثية .

يرتبط حامض الفسفوريك (مجموعة الفوسفات) بآصرة استيرية مع السكر الرايبوزي او الديوكسي رايبوزي على ذرة الكاربون رقم (5) او (3) ولكن النيوكليوتيدات الشائعة ترتبط فيها مجموعة الفوسفات مع ذرة الكاربون رقم (5) ان جميع النيوكليوتيدات المحتوية على فوسفات هي عبارة عن أحماض وذلك بسبب قابلية ذرات الهيدروجين في مجموعة الفوسفات للتاين وهكذا فان النيوكليوتيدة تسمى باسم الحامض الذي يشتق منها فمثلا:

(حامض الادينيليك) ادينوسين احادي الفوسفات Adenosine mono phosphate AMP=A

(حامض الكوانيليك) كوانسين GMP=Guanosine mono phosphate احادي الفوسفات

(حامض الساتيديلك)ساتيدين CMP=cytidine mono phosphate احادي الفوسفات

(حامض اليوريديلك)يوريدن احادي UMP= Urdine mono phosphate الفوسفات

(حامض الثايميديلك)TMP=Thymidine mono phoshate

وعلى نفس الاساس الذي رسم من الشكل المبين يمكن كتابة التركيب الكيمياوي للاشكال الاخرى الوارد ذكرها اعلاه يمكن اضافة الحرف (d) قبل المختصر في حالة اذا كان السكر الرايبوزي منقوص الأوكسجين

AMP

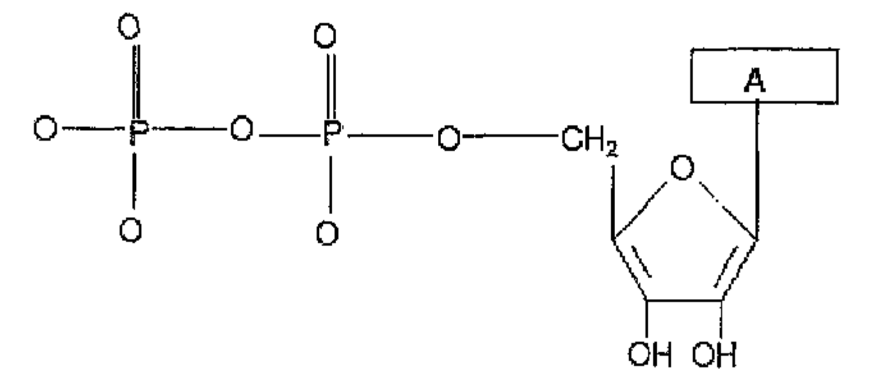
dAMP

حامض الادينيلك

اي يصبح dAMP وdGMP وDump وdTMP اذا كانت هناك مجموعتا فوسفات سوف تكون النيوكليوتيدة ثنائية وتختصر كمايلي ADP Adenosine diphosphate و GDP Guanosine diphosphate وTDP Thymidine diphosphate .

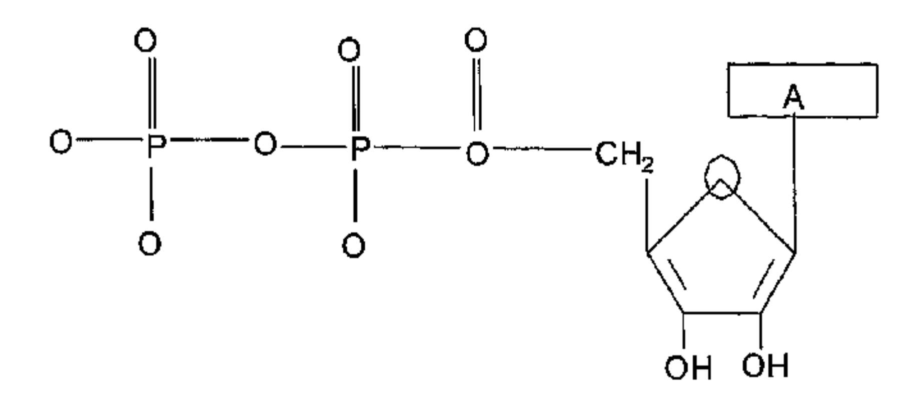
ويمكن توضيح التركيب الكيمياوي حسب المثال التالي :

ان الآصرة مابين المجاميع الفوسفاتية تسمى بالآصرة الفوسفاتية :



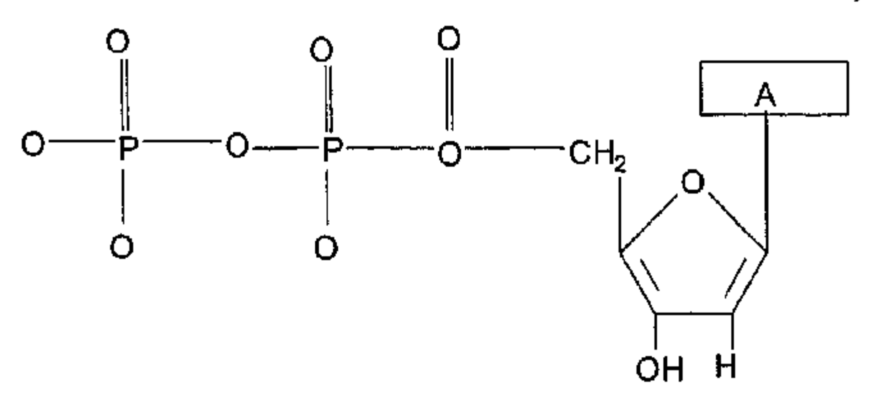
Adenosine diphosphate

اذا كان السكر الخماسي منقوص الأوكسجين فسوف يضاف ايضا الحرف (d) قبل المختصر لكي يصبح dADP ADP Adenosine di phosphate وdGMP وdCDP وdTDP اما اذا كانت هناك ثلاث مجاميع فوسفاتية فسوف تسمى النيوكليوتيدة بالثلاثية اي ATP وGTP وCTP وUTP وTTP وكما موضح في الشكل التالي : -



ATP

واذا كان السكر الرايبوزي منقوص الأوكسجين فسوف تكون النيوكليوتيدة كما موضح في الشكل التالي dTTP , dUTP, dCTP, dGTP, dATP, dATP



d ATP

من مشتقات النيوكليوتيدة المهمة هو المركب 3 , 5 ادينوسين مونر فوسفات الحلقي (CAMP) Cyclic AMP حيث تعمل هذه النيوكليوتيدة المشتقة كمرسل او مخبر كيمياوي تتحكم بسرعة التفاعلات الأنزيمية داخل الخلايا لعدد كبير من الانسجة . وتوجد في الخلية نيوكليوتيدات أخرى تلعب دورا مهما في العمليات الايضية مثل FMN و FAD و NAD

A
O —— CH_2
O
O —— P ═ O
1
3- 2-
OH
O
CAMP

الأحماض النوويةNucleic acids

تتكون الأحماض النووية من وحدات متكررة من النيوكليوتيدات الأحادية Repeated units of mono nucleotides والمرتبطة مع بعضها بواسطة أواصر فوسفاتية ثنائية الاستر diester phosphate bonds حيث تتكون هذه الآصرة مابين ذرة الكاربون رقم 1للسكر الخماسي الاول مع ذرة الكاربون رقم 5 للسكر الخماسي الاخر وهكذا تستمر السلسلة المكونة من عدة مئات من النيوكليوتيدات الأحادية .

هناك نوعان من الأحماض النووية وهما RNA والذي يعني Ribo nucleic acid و DNADeoxy ribo nucleic acid ويمكن رسم التركيب الكمياوي للحامضين المذكورين كما هو موضح في الاشكال التالية :

التركيب الكيمياوي للنيوكليوتيدات المتعددة الـ DNA

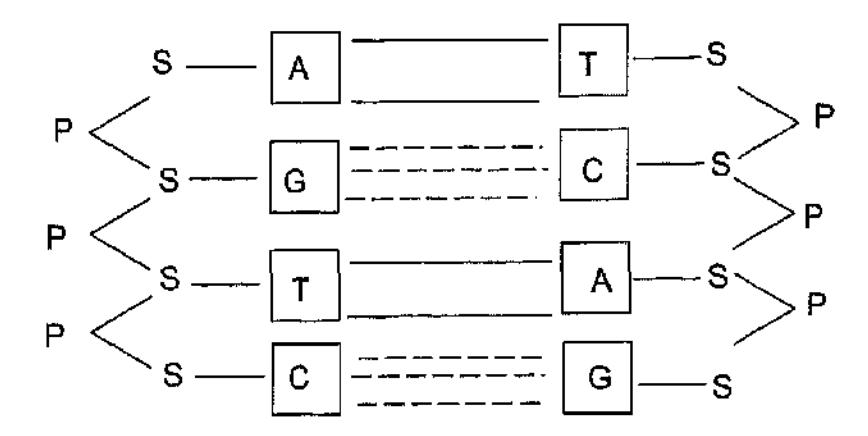
T C G A
CH_2 O H O P O⁻

التركيب الكيمياوي للـ DNA

الحامض النووي DNA

تم عزل ودراسة الـ DNA لأول مرة من قبل العالم السويسري F.Miesher سنة 1868 حيث حصل عليه من الحيوانات المنوية للاسماك ومن الخلايا المتقيحة والتي تكون عادة غنية جدا بالـ DNA الا ان الصورة الواضحة التي نعرفها اليوم عن الـ DNA لم تكتمل الا من قبل العالم جاركوف سنة 1950 حيث لاحظ بان النيو كليوتيدات البيورينية فية مطوية مع للنيوكليوتيدات البايريمدينية كما ان كمية Adenine مساوية لكمية الثايمين Thymine وكذلك فان السايتوسين cytosine مساوي لكمية Guanine ويقترن A=T باصرتين هيدروجنتيين بينما يقترن G=C بثلاثة أواصر هيدروجينية كما ان جزيئة الـDNA تتكون من سلسلتين نيوكليوتيدين طويلتين مثبتة مع بعضها بواسطة الأواصر الهيدروجنية بين وحدات القواعد النتروجينية المتقاعلة .

لقد افترض العالمان Watson و Crick سنة 1953 نموذجا ثلاثي الابعاد لتركيب الـ DNA تتكون من سلسلتين حلوزنتين من متعدد النيوكليوتيدات ملتفتين حول محور واحد لتكون حلزون مزدوج Double helix وان هاتين السلستين تسيران باتجاهين متعاكسين (غير متوازيين) وان قواعد البيورين والبايريمدين لكل سلسلة تكون مرتبة ألى الداخل من الحلزون المزدوج وان قواعد السلسلة الاولى تقترن بالمستوى نفسة مع قواعد السلسة الثانية ويتم الاقتران بين القواعد التي تتلائم فقط داخل هذا التركيب بواسطة الأواصر الهيدروجينية وان هذه الأواصر سوف تعطي لجزيئة الـ DNA اعظم ثبات واستقرار stability ان سلسلتي متعدد النيو كليوتيد للحلزون المزدوج في الـ DNA لا تكون متماثلة بالنسبة لتسلسل قواعدها ولكن تكون متتامة complementary مع بعضها البعض الاخر فاينما يكون الـ cytosine يكون الـ Guanine مقابلا بالسلسلة الاخرى واينما يكون الـ Adenine يكون Thymine مقابلا له بالسلسلة الاخرى والعكس بالعكس



(تركيب الحلزون المزدوج للـ DNA)

تغير الصفات الطبيعية (المسخ) DNA Denaturation

يكون الحلزون المزدودج الطبيعي لجزيء الـ DNA ثابتا تماما عند رقم هيدروجيني معين وهو 7.0 وعند درجة الحرارة الاعتيادية ولكنه يعاني وبصورة سريعة تغيرا في التواثاته الحلزونية وانعداما في ترتيبها عندما يتعرض ألى زيادة كبيرة جدا في قيمة الرقم الهيدروجيني ولدرجات حرارة تتراوح بين 70 -80 او عند تعرضه ألى تركيز عالي من الكحول واليوريا وبما ان هذه العوامل مشابهة لتلك العوامل المسببة لتغير الصفات الطبيعية للبروتينات وفك التوائاتها لذا فقد تم الاستنتاج بان الحلزون المزدوج يعاني من هذه العملية ايضا وان الـ DNA الطبيعي يكون ثابت بقوتين هما الأصرة الهيدروجينية والأصرة الكارهة للماء. واذا حدث وان اعيقت هاتين الاصرتين او احدهما فان ذلك سوف يؤدي ألى تفكك التواءات الحلزون المزدوج بحيث تصبح مبعثرة غير مرتبة .

الحامض النووي الرايبوزي Ribonucleic acid RNA

يتكون هذا الحامض من سلسلة متعدد النيوكليوتيد التي تتكون من القواعد النيتروجينية u,C,G,A والسكر الخماسي الرايبوزي كامل الأوكسجين ، تكون جزيئات الـ RNA في الخلية الحية بثلاثة اشكال هي

messenger RNA mRNA transfer RNA tRNA ,rRNA,Ribosomal RNA
في الخلايا البكتيرية يكون معظم الـ RNA منتشرا في السايتوبلازم اما في الخلايا حقيقية النواة فيكون منتشرا في النواة والسايتوبلازم والمايتوكوندريا.

الحامض النووي الرايبوزي المخبر Messenger RNA

يؤلف 5 -3% من الـ RNA الخلوي ، ان كل جزيء mRNA يحمل شفرة تحدد تكوين نوع واحد من البروتين غير ان هناك جزيئات mRNA تحمل شفرة تحدد تكوين اكثر من واحد من البروتين وهذا يدعى (poly cistronic mRNA) وتتكون جزيئات الـ mRNA داخل نواة الخلية بالية معينة بحيث يكون تسلسل القواعد النتروجينية في الـ mRNA متطابقا مع تسلسل القواعد النتروجينية في سلسلة الحامض DNA ثم تعبر بعد ذلك جزيئات mRNA ألى مواقع تكوين البروتين في السايتوبلازم بحيث تحدد تعاقب الأحماض الامينية خلال عملية تكوين البروتينات وتحوي جزيئات الخلية الواحدة على عدة مئات من جزيئات mRAN فمثلا يوجد حوالي 1000 جزيئة mRAN في بكتريا E.Coli

Transfer RNA tRNA

يؤلف حوالي 10 -15% من RNA الكلي للخلية ويوجد بشكل خاص في السايتوبلازم يعمل الـtRNA على نقل الأحماض الامينية ألى مراكز تكوين البروتين .بحيث يتخصص tRNA واحد على الاقل لكل حامض اميني وقد يصل عدة جزيئات tRNA في الخلية ألى عدد الاف وتحوي جزيئة الـ tRNA على نيوكلوتيدات غير شائعة ونادرة تساعد في تخصص الـ tRNA حيث ان لجزيء tRNA تركيب ثالثي تتضمن مناطق حلزونية والتفافات وبصورة عامة فان السلسلة النيوكليوتيدية لجزيئة tRNA تكون تركيبا له شكل ورقة البرسيم Clover leaf بحيث يعطي له ثباتا واستقرارا عاليا وذلك لاحتوائه على اعلى درجة للتاصر الهيدروجيني .

Ribosomat RNA rRNA

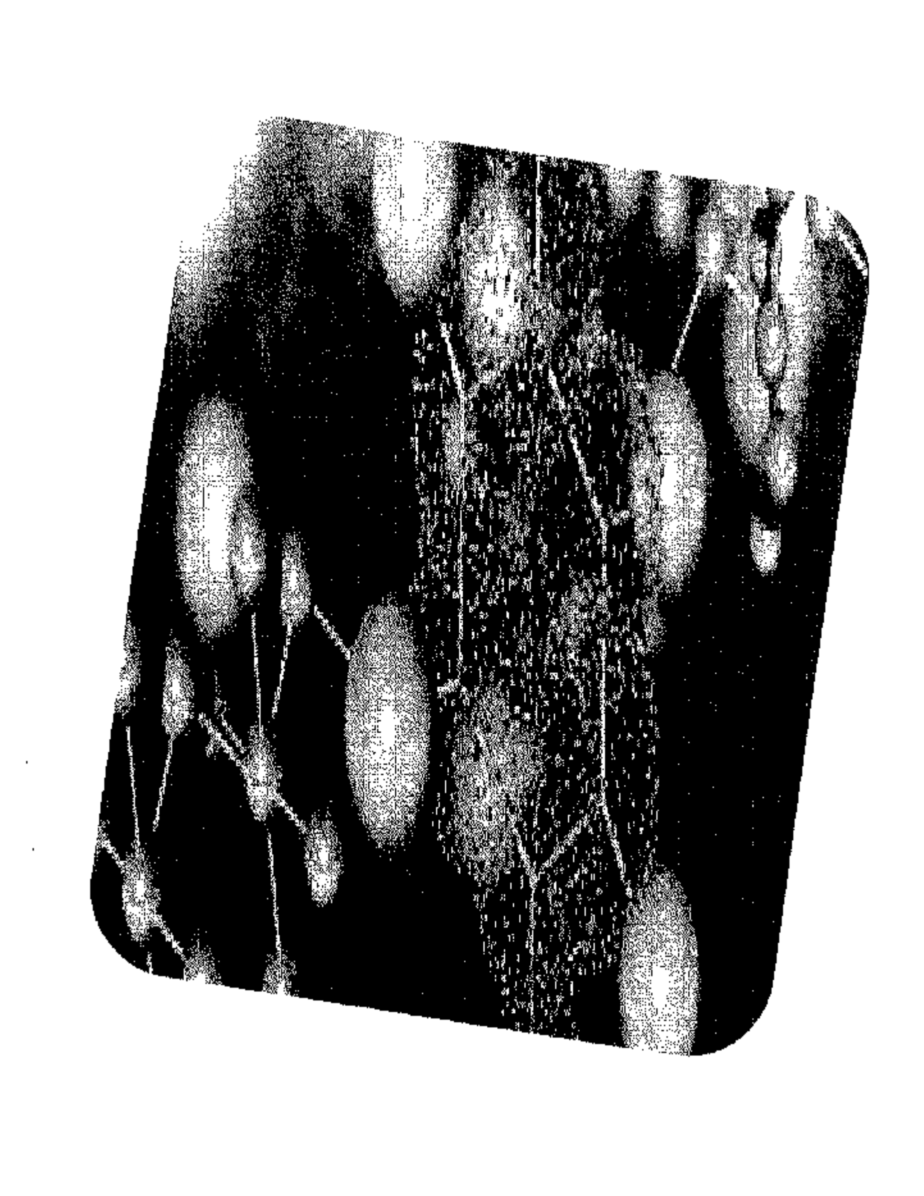
يؤلف حوالي 80٪ من تركيب الرايبوسومات هي مواقع تصنيع البروتين وتتالف الرايبوسومات عموما من وحدتين ثانويتين مختلفتين في الحجم تعملان كوحدة متكاملة في التكوين الحياتي للبروتينات ويحوي تركيب كل من هاتين الوحدتين على rRNA والذي يؤلف اكثر من النصف بينما يؤلف البروتين الجزء المتبقي وتحتوي الوحدة الثانوية الصغيرة للرايبوسوم على جزيء rRNA واحد وعدد من البروتينات بينما تحتوي الوحدة الكبيرة على جزيئتن rRNA وعدد من البروتينات ويحوي rRNA على قواعد نتروجينية غير شائعة وله تركيب ثلاثي ويحتوي في تركيبه على مناطق لحلزون مزدوج واخر منفرد كما ان rRNA يشكل اغلب سطح الرايبوسومات وهذا يسهل تداخله مع مكونات الـ RNA الاخرى الضرورية لتصنيع البروتين .

اهم الفروقات بين DNA وRNA

RNA	DNA
1.يتكون من القواعد U,C,A,G	1.يتكون من القواعد T,C,A,G
2.يدخل في تركيبة السكر الخماسي الرايبوزي	2. يدخل في تركيبة السكر الخماسي الرايبوزي منقوص الأوكسجين
3.يتمركز في السايتوبلازم	3.يتمركز في النواة
4.يشارك بعملية تصنيع البروتين	4.يشارك بعملية نقل المعلومات الوراثية
5.توجد بثلاثة انواع	5.يوجد بنوع واحد

الفصل الثامن

الطاقة الحيانية



8

الفصل الثامن

الطاقة الحياتية Bioenergetics

يقصد بها دراسة تحولات الطاقة في الكائنات الحية والطاقة هي القابلية على انجاز شغل وتستعمل الطاقة في عمليات مختلفة فمثلا تستخدم الطاقة الشمسية في عملية التركيب الضوئي photo synthesis كما تنتج الطاقة من خلال اكسدة المواد الغذائية وتستعمل الطاقة المتحررة في عملية الهدم الحياتي catabolism في صنع العديد من المركبات ذات الطاقة العالية كما تستعمل في صناعة مواد خلوية والقيام بنشاطات وظيفية متعددة مثل الحركة والنمو والافراز والامتصاص تقاس كمية الحرارة بالسعرات وهي كمية الطاقة اللازمة لرفع درجة الحرارة كغم واحد من الماء من 15درجة مئوية ألى 16درجة مئويةوالسعرة هي مقياس الطاقة ومختصرها Cal

انواع الطاقة

1. الطاقة الحرارية Thermal energy
2. الطاقة الكامنة potential energy
3. الطاقة الحركية kinetic energy
4. الطاقة الكهربائية electrical energy
5. الطاقة الاشعاعية radiant energy

$$ATP + H_2O \rightleftarrows ADP + PPI \quad \triangle G = -7.3$$

$$ADP + PPI \rightleftarrows ATP \quad \triangle G = +7.3$$

الطاقة الحرة free energy

هو اقصى شغل مفيد يمكن الحصول علية من نظام ما عند ضغط وحرارة وحجم ثابت ويرمز لها بـ G اما التغير بالطاقة الحرة فيرمز له ΔG اذا كان (-) فان التفاعل يسير تلقائيا ألى الامام ويحرر طاقة (فينتج للطاقة) ويسمى في هذه الحالة :

A ⇄ B(-) △ G = (-) EXergonic reaction

امـا اذا كـان ΔG (+) فـان التفاعـل لايسـير تلقائيـا ألى الامـام وان ΔG ستكون موجبة .

A ⇄ B △ G(+)

ويسمى التفاعل في هذه الحالة بـ Endergonic reactin اي تفاعل مستهلك للطاقة (ماص للطاقة او الحرارة)

طاقة التنشيط Ea Activation energy

هي الطاقة الحرة اللازمة لتحويل المادة الاساس لتفاعل انزيمي معين ألى حالاتها المنشطة وعند تحويلها للحالة المنشطة او الحالة الانتقالية فانها تتحول ألى نواتج وتتناسب سرعة التفاعل مع كمية المادة الاساس في الحالة الانتقالية وكلما كانت قيمة Ea اعلى كلما كانت سرعة التفاعل ابطا وذلك لان عدد قليل من الجزيئات المتفاعلة ستملك الكمية الكافية من الطاقة الحركية لتتحول فية ألى الحالة النشطة . وممكن تعريف طاقة التنشيط ايضا بانها كمية الطاقة بالكيلو سعرة اللازمة لتحويل جميع الجزيئات للمادة المتفاعلة في مول واحد ألى حالة الانتقال

المركبات الفوسفاتية ذات الطاقة العالية

يعد الـــ ATP المولد الاساسي للطاقة الخلوية حيث ان متوسط قيمة ΔG العائـــــــدة لتحللـــــــه هـــــــي (7.3 – سـعرة /مــل)

$$ATP + H_2O \rightleftharpoons ADP + Pi \quad \Delta G = -7.3\ K\ cal$$

يوجد الـــ ATP في جميع الخلايا الحيوانية والنباتية والاحياء المجهرية ويصل تركيزه بين 0.001-0.1 مول /لتر من ماء الخلية او حوالي 0,5–5ملغم /مل. يوجد الـ ATP على شكل مركب يحمل شحنة كهربائية عالية (شحنة سالبة) وكما موضح في الشكل:

ATP

ان الـ ATP يربط الفعاليات المنتجة للطاقة مع الفعاليات التي تحتاج ألى طاقة .

صنفت المركبات الفوسفاتية ألى صنفين وهما :

1 -الصنف الاول / المركبات الفوسفاتية الغنية بالطاقة.

2 -المركبات الفوسفاتية ذات الطاقة الواطئة.

ان الجدول التالي يبين قيم الطاقة الحرة القياسية كمركبات فوسفاتية لها اهميتها الحيوية:

ΔG	المركب
-14.8	Phospho enol pyruvate
-11.8	1.3 diphospholgly cerate
-10.3	Phosphocreatin
-10.1	Acetylphosphate
-7.3	ATP
-5.0	Glucose-1-phoshate
-3.8	Fructose -6-phosphte
-3.3	Glucose-6-phosphate
-2.4	3-phospho glycerate
-2.2	Glycerol-3-P

يمكن ملاحظة ان الـ ATP تمتلك قيمة متوسطة وان ΔG لها يمكن اعتبارها مركز او نقطة الوسط لمقياس الثرموداينميك للمركبات الفوسفاتية وان المركبات التي توجد في اعلى المقياس تميل لفقدان مجموعاتها الفوسفاتية بينما المركبات التي توجد في اسفل المقياس تميل للاحتفاظ بمجموعاتها الفوسفاتية .

الايض الحياتي Metabolism

هي التغيرات الكلية في المادة والطاقة للخلية الحية وتقسم ألى قسمين وهما عملية الهدم الحياتي Catabolism وعملية البناء الحياتي anabolism حيث ان هاتين العمليتين تنتجان مركبات حيوية ضرورية للخلية وكذلك طاقة كيميائية

في عملية الهدم الحياتي تتحلل جزيئات الاغذية مثل الكاربوهيدرات ،الدهون والبروتينات حيث تتم عملية التحلل بمساعدة الأنزيمات وتتحول ألى مركبات وسطية Intermediate Compounds ثم بعد ذلك ألى نواتج بسيطة نهائية مثل CO_2 وامونيا ، ويوريا ،حامض اللاكتيك وحامض الخليك ويلازم هذه العملية انتاج طاقة تحفظ بشكل طاقة كيمياوية على شكل الـ ATP اما عملية البناء الحياتي فهي عملية معاكسة حيث تتحول المركبات او الجزيئات الاولية الصغيرة ألى جزيئات معقدة وكبيرة وذلك بمساعدة الأنزيمات ايضا حيث تتحول ألى البروتينات والدهون والسكريات والأحماض النووية وكذلك الهرمونات والصبغات الحيوية وان هذه العملية يصاحبها استهلاك طاقة وذلك عن طريق تفكك الـ ATP المخزون في الخلية .

دورة الحامض ثلاثي الكاربوكسيل (TCA) دورة كريبس

تسمى هذه الدورة بدورة الحامض ثلاثي الكاربوكسيل Tri carboxylic acid وذلك لوجود ثلاثة أحماض في هذه الدورة يحتوي كل منها على ثلاثة مجاميع كاربوكسيلية وتسمى هذه الدورة citric acid cycle لان اول حامض ينتج من هذه الدورة هو حامض الستريك وتسمى بدورة كريبس krebs cycle وذلك نسبة ألى العالم الذي اكتشف هذه الدورة عام 1937.

ان الغرض الاساسي لهذه الدورة هو انتاج طاقة على شكل ATP وذلك لتجهيز المركبات الوسطية بها لانتاج مركبات نهائية ضرورية لعمل الخلية كما تعد مصدرا اساسيا لتوليد المرافقات الأنزيمية بشكلها المختزل NADH,FADH2 ان عملية هدم الكاربوهيدرات والدهون والبروتينات تنتج المركب المسمى acetyl COA والذي يحتوي على ذرتي كاربون وهو الناتج النهائي المشترك لعمليات الهدم اعلاه حيث تدخل ألى دورة كريبس عن طريق اندفاعها مع جزيئة Oxalloacetate والذي يحتوي على أربعة ذرات كاربون لتنتج مركب يحتوي على ستة ذرات كاربون وهو حامض الستريك citric acid وتحدث

تفاعلات دورة كريبس في المايتوكوندريا حيث تحتوي على جميع الأنزيمات والمرافقات الأنزيمية الضرورية لهذه الدورة كما انها تحتوي على جميع الأنزيمات الضرورية للعملية النهائية للتنفس الا وهي عملية نقل الالكترونات والفسفرة التاكسدية . تتم عملية TCA داخل المايتوكوندريا حيث انها تحتوي على جميع الأنزيمات والمرافقات الأنزيمية الضرورية للدورة وانتقال الالكترونات والفسفرة التاكسدية ولهذا السبب يطلق على المايتوكوندريا بمصنع القوة في الخلية Plant power of cell تتم عملية تكوين حامض الستريك بمساعدة citrate synthetase وهو الأنزيم الاول في الدورة ويطلق عليه بانزيم التكثيف condensation enzyme يساعد الأنزيم المسمى aconitase على الاضافة العسكية للماء ألى الآصرة المزدوجة للـ cis-aconitate في اتجاهين الاول يكون حامض الستريك والثاني يؤدي ألى تكوين شبيه حامض الستريك وهو isocitrate اما الأنزيم الثالث في الدورة فهو isocitratase ويحتاج هذا الأنزيم ايونات المنغسيوم او المنغنيز ويقوم باكسدة مجموعة الهيدروكسيل مع جزيئة co2 ويعد من الأنزيمات المنظمة في هذه الدورة ويزيد من نشاطه كل من NAD,ADP بينما يثبط بقوة بواسطة ATP,NADH يقوم الأنزيم الاخر في الدورة وهو$\alpha - Keto\ glutrate\ dehydrogenase$ باكسدة $\alpha - Keto\ glutrate$ وتزال منه جزيئة CO2 ليتحول ألى Succinyl COA ويعتبر هذا المركب من المركبات الغنية بالطاقة حيث يتحول ألى GDP ألى GTP وتعطي الاخيرة مجموعاتها الفوسفاتية ألى ADP ليتكون الـ ATP ويساعد في هذا الأنزيم Succinate Thiokinaseبعد ذلك يتاكسد Succinate ألى Fumarate الذي يساعد في ذلك انزيم ذلك انزيم Succinate dehydrogenase ويرتبط بهذا الأنزيم جزيئة من المرافق الأنزيمي FAD.

الأنزيم الاخر في الدورة هو انزيم Fumarase الذي يساعد في تحويل الـ Fumarate ألى Malate اما التفاعل الاخير في الدورة فهو تحول Malate ألى

oxalloacetate وذلك بواسطة الأنزيم Malate dehydrogenase ، اذا القينا نظرة علـى دورة كـريبس نلاحـظ خـروج جـزيئتيCO_2 مـن هـذه الـدورة اي (ذرتـي الكاربون) لتبدأ الدورة بمركب يحتوي على ستة ذرات كاربون وتنتهي بمركب يحتوي على أربعة ذرات كاربون وهو Oxalloacetate حيث تخرج جزيئتا CO2 في التفاعـل الثالـث والرابـع كمـا نلاحـظ ان هنـاك أربعـة تفـاعلات شـاركت فيهـا الأنزيمـات مـن نـوع dehydrogenase وهـي التفـاعلات (الثالـث والرابـع والخـامس والســابع) بحيــث اعطيــت أربعــة ازواج مـن ذرات الهيــدروجين ثلاثــة ازواج منهــا اسـتعملت في اختـزال ثـلاث جزيئـات مـن (NAD) وزوج واحـد اسـتعمل في اختـزال جزيئة واحدة من FAD .

السلسلة التنفسية Respiratory chain

تعتـبر سلسـلة نقـل الالكترونـات الطريـق النهـائي الـذي تسـلكه جميـع الالكترونـات المـاخوذه في المواد التي تعمل عليهـا الأنزيمـات خـلال عمليـة التنفس ويكون مصدر هذه الالكترونات (ذرات الهيدورجين) من الخطوات الأربعة التي ازيلت فيها ذرات الهيدروجين في ذرة TCA اضافة ألى الالكترونات الناتجة من ازالة ذرات الهيدوجين من البايروفيك عند تحويله ألى AacetylCO وكذلك من ازالـة ذرات الهيـدروجين Glycer aldehyde -3-p في عمليـة الكلايكـوليس والشكل التالي في الصفحة القادمة يمثل مخططا لدورة كريبس .

يمكـن حسـاب المجمـوع الكلـي لعـدد جزيئـات ATP الناتجـة عـدد اكسـدة جزيئة كلوكوز واحدة بصورة تامة عند تحويل مول واحد من الكلوكوز ألى مولين حامض بايروفيك بواسطة عملية الـــ Glycolysis تنتج (2) ATP حيث ان اكسـدة مـولين مـن البايروفيـك ينـتج 2❖15=ATP 30 +2 =32 وهنـاك سـتة جزيئـات منATP تم اضـافتها عنـد تحويـل الكلوكـوز ألى جـزئتين مـن حـامض البايروفيـك مـن عمليـة الكلايكـوليس . اي ان مجموعـة ATP الناتجـة عنـد

اكسدة جزيئة كلوكوز واحدة ألى H2O + CO2 تساوي 38 ATP وان المعادلة الاجمالية العملية الكلايكوليس :

$$C_6H_2O_6 + 6O_2 + 38ADP + 38H_3PO_4 \longrightarrow 6CO_2 + 38ATP + 44H_2O$$

اكسدة حامض البايروفيك ألى Acetyl COA

لايعتبر حامض البايروفيك من المركبات الوسطية في دورة كريبس حيث انه من المركبات النهائية لعملية Glycolysis ولغرض دخوله يجب ان يتاكسد ألى acetyl وذلك بفقد لجزيئة CO2

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-COOH + COA-SH + NAD^+ \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-COOH\ \ COA + NAD^+ + CO_2$$

جزيئات ATP في دورة كريبس

الخطوة	المرافق	عدد جزيئات ATP
Pyavic → Acetyicoa	NAD+	3
Isocitrate → α -ketoglutarate	NAD+	3
α –ketoglutarate →succyl COA	NAD+	3
suceinl COA→ Succinate	- - - -	1
Succinate → fumarate	FAD	2
Malate → oxalloacetate	NAD	3

عملية Glycoslysis

وهو التحلل اللاهوائي للسكر وهو المسار الرئيسي والاولي لهدم الكاربوهيدرات ويعرف ايضا بمسار ايميدين - مايرهوف Embden-Myernof نسبة ألى العالمين اللذين اكتشفا هذا المسار في بداية القرن العشرين حيث يتحول السكر الاحادي الكلوكوز في هذا المسار ألى حامض اللاكتيك lactic acid

كالذي يحصل في بعض انواع البكتريا وفي الخلايا الحيوانية وخاصة العضلات وتسمى anaerobic glycolysis او ألى ايثانول كالتي تحصل في الخمائر ويسمى التخمر الكحولي Alcoholic fermentation والمعادلة الكلية لعملية انحلال الكلوكوز لاهوائيا ألى حامض اللاكتيك هي كما مبين ادناه وتتم العملية في السايتوبلازم والغرض الاساس من عملية الكلايكوليسز هو انتاج مركب غني بالطاقة على شكل ATP وقوة مختزلة على شكل NADH وكذلك انتاج جزيئة حامض الـ Pyruvic وتتضمن عملية Glycolysis مسارين وهما

العملية الاولى

$$C6H12O6+2ADP+2PI \longrightarrow 2CH3-CH-OHCOOH+2ATP+2H2O$$

اما العملية الثانية وهي انحلال السكر (الكلوكوز) لاهوائيا ألى ايثانول فهي كما مبين ادناه :

$$C6H12O6+2ADP+2PI \longrightarrow 2CH3CH2OH+2ATP+2CO2$$

ويشترك في العمليتين اعلاه احدى عشر انزيما ويشتركان في الأنزيمات التسعة الاولى ويختلفان في الأنزيمين الاخيرين وتقع هذه الأنزيمات في سايتوبلازم الخلية وان اول انزيم في هذه العملية هو انزيم Hexokinase والذي يفسفر الكلوكوز لاعسكيا 6-PGlucose- مستهلكا بذلك جزيئة ATP وهذا الأنزيم يعتبر من الأنزيمات المنظمة لتفاعلات الكلايكوليسز اما الخطوة الثانية فهو تكوين fructose-6-P من Glucose-6-P بواسطة الأنزيم Glucose phosphate isomerase ثم يحفز انزيم (Pfk)عملية الفسفرة اللاعكسية للفركتوز -6 - فوسفيت ألى fructose 1,6 phosphate مستهلكا بذلك جزيئة ATP.

اما الأنزيم الاخر في الدورة فهو fructose diphosphate aldolase حيث يؤدي ألى تكوين جزيئتي سكر فوسفات ثلاثي الكاربون وهما glyceraldehydes-3-p وfructose1,6 diphoshate وبعد ذلك يتحول المركب

الاخير ألى جزيئة اخرى من glycer aldehyde-3-p بفعل انزيم Triose phosphate isomerase لحد هذه الخطوة فان المرحلة الاولى في عملية الكلايكوليسز قد انتهت وهي تجميع السكريات البسيطة وتحويلها ألى جزيئتين من كليسر الديهايد -3 - فوسفيت.

اما المرحلة الثانية وهي تحويل المركب الاخير ألى حامض مع تكوين ATP فتبدا بالأنزيم Phospho glycerate kinase الذي يحول كليسر الديهايد -3 -فوسفيت ألى 1,3diphospho glycerate وبعد ذلك فان انزيم phospho glyceromutase يحفز ازاحة الفوسفات من الكاربون رقم (3)ألى الكاربون رقم (2) مكونا 2-phospho glycerate وبعد ذلك ياتي انزيم Enolase والذي يزيح جزيئة ماء 2-phospho glycerate ليكون phospho enol pyruvate ثم يقوم انزيم بايروفيت كاينيز pyruvate kinase بنقل مجموعة الفوسفات من فوسفو انيول بايروفيت ألى ADP لتكوين بايروفيت مع ATP والبايروفيت هو المركب الوسطي الذي يعمل كحلقة رابطة للعمليات الحياتية للكلايكوليس ودورة TCA اما التفاعل الاخير فهو اختزال Pyruvate بفعل انزيم lactate dehydrogenase حيث يتحول ألى حامض اللاكتيك lactic acid اما في عملية التخمر الكحولي فهي مطابقة لعملية الكلايكوليس ولكنها تختلف فقط في التحولات الحياتية للبايروفيت حيث ان انزيم pyruvate decarboxylase. يحفز عملية ازالة الكاربوكسيل اللاعكسية من البايروفيت مكونا acetyl aldehyde اما الأنزيم الاخر فهو انزيم Alcohol dehydrogenase فهو يحفز عملية عملية اختزال الاستيالديهايد ألى ايثانول (كحول اثيلي)+CO2.

مساربنتوز-فوسفيت pentose-phosphate pathway

سمي بهذا الاسم لكون الرايبوز -فوسفيت هو احد نواتج هذا المسار ويسمى ايضا بمسار فوسفوكلوكونات لكون المركب-6

phosphoglucanateاحد المركبات الوسطية لهذا المسار ويمثل هذا المسار طريقا اخر لاكسدة السكريات والاغراض الرئيسية له وهي : -

1. انتاج رايبوز -5 -فوسفيت اللازم للتكوين الحياتي للنيوكليوتيدات والأحماض النووية .
2. انتاج الـــ NADH
3. تحويل السكر السداسي ألى ثلاثي –رباعي –خماسي واخر سداسي .
4. المشاركة في تكوين الكلوكوز في CO2في تفاعلات الظلام لعملية التركيب الضوئي .

ان المعادلة الكلية لهذا المسار هي كما مبين :

$$\text{Glucose - 6 - P + 2NADP} \longrightarrow \text{D -ribose -5 - p + 2NADPH + 2H + } CO_2$$

يمكن ان يتولد من هذا المسار اثنان من المركبات الوسطية من عملية الكلايكوليس مثل G-6-P Fructose 1,6-p

تحلل الكلايكوجين Glycogenolysis

وهي عملية تكسير الكلايكوجين ألى جزيئات الكلوكوز حيث ينطلق الكلوكوز اثناء تقلص العضلات لغرض تزويدها بالطاقة وكذلك ألى المجرى الدموي لرفع مستوى الكلوكوز في الدم عند هبوطه اثناء الصيام مثلا ويحصل التفاعل الاول في الكبد بفعل انزيم phosphorylase والذي يعمل على تحليل الأواصر الكلايكوسيدية من نوع 4 — 1— ∝ في جزيئة الكلايكوجين حيث ينظم افراز هذا الأنزيم هرمونا الابنينفيرين والكلوكاكون وهناك انزيمات اخرى تساعد على تحلل الكلايكوجين مثل فوسفو كلوكوميوتيس phosphoglucomutase وذلك لانتاج Glucose-6-p ويعمل انزيم اخر وهو glucose-6-phosphatase على تحويل المركب الاخير ألى Glucose-6-p والأنزيم

الاخير لايوجد في العضلة لذا فان كلايكوجين العضلة لايعمل كمصدر لكلوكوز الدم.

توليد الكلوكوز Gluconeogenesis

وهو توليد كلوكوز جديد من مركبات اولية غير كاربوهيدراتية مثل الكليسرول وحامض اللاكتيك وأحماض α - كيتو وكذلك Oxallocetete ويعد الكلوكوز مادة الوقود الاساسية في عمل الدماغ والهيكل العظمي وخلال الصيام فان للكبد مخزون من الكلايكوجين تكفي لتزويد الجسم بالكلوكوز لمدة 12 -24 ساعة اما في حالة الانقطاع عن الطعام لفترة طويلة فان الكلوكوز يجهز من خلال توليد السكر من الكليسرول المشتق من تحلل الكليسريدات الثلاثية وكذلك من $\alpha - keto\ acids$ الناتجة من الهدم الحياتي للأحماض الامينية وتحدث عملية تكوين الكلوكوز في خلايا الكبد والكليتين حيث توجد الأنزيمات اللازمة لهذه العملية .

توليد الكلايكوجين Glycogenesis

هي عملية تحول الكلوكوز ألى كلايكوجين حيث يتم في الخطوة الاولى فسفرة الكلوكوز ألى Glucose-6-p بواسطة انزيم Glucokinase حيث ينظم هرمون الانسولين بسرعة هذا الأنزيم .

ثم تحويل المركب الاخير ألى Glucose-1-p بفعل انزيم يسمى phosphoglucomutase ثم يتحول المركب الاخير مع uTP حيث يتكون النيوكليوتيد الفعال (uDPG) وذلك بتحفيز انزيم Gluco pyrophosphorylase triphosphate uridire ان جزيئات الكلوكوز المنشطة والتي هي (uDPG) ترتبط مع بعضها بأواصر كلايكوسيدية لتكوين الكلايكوجين وذلك بفعل انزيم Glycogen synthetase والواقع تحت تاثير هرمون الابنيفيرين .

الاجسام الكيتونية Keton bodies

هـي عبـارة عـن حـامض $\beta - hydoxy\ butyric$ وحـامض aceto acetic والاسـيتون حيـث لا يزيـد محتـوى دم الانسـان مـن اجسـام الكيتـون عـادة عـن 3 ملغـم/10ملـم حيـث يفـرز حـوالي (20) ملغـم مـن هـذه الاجسـام يوميـا عـن طريـق الادرار ، يضطر الجسم في حالات معينة مثل الاصابة بمرض السكري او الامتناع عـن الطعـام لفـترات طويلـة ألى اسـتعمال الـدهون كمصـدر للطاقـة بـدلا مـن السـكريات ونتيجـة لـذلك تتاكسـد الأحمـاض الدهنيـة مكونـة كميـات كبيـرة من Acetyl COA في الكبد والذي يتحول بتفاعلات خاصة ألى اجسام كيتونيـة Keton bodies والـتي تنفـذ بعـد ذلـك ألى المجـرى الـدموي blood stream ويعتمـد مرضى السـكر على اجسام كيتون الناتجة من هدم الأحماض الدهنية كمصدر للطاقة وذلك لعدم امكانية استخدام الكلوكوز لهذا الغرض وهكذا تتراكم الاجسام الكيتونية بصورة مميزة في دم المصابين بالسكري وتسمى هذه الحالة بـ (Ketosis) اي ازديـاد تكـون الاجسـام الكيتونيـة وتوجـد الأنزيمـات اللازمـة لهـذه العملية في المايتوكوندريا لخلايا الكبد والكليتين .

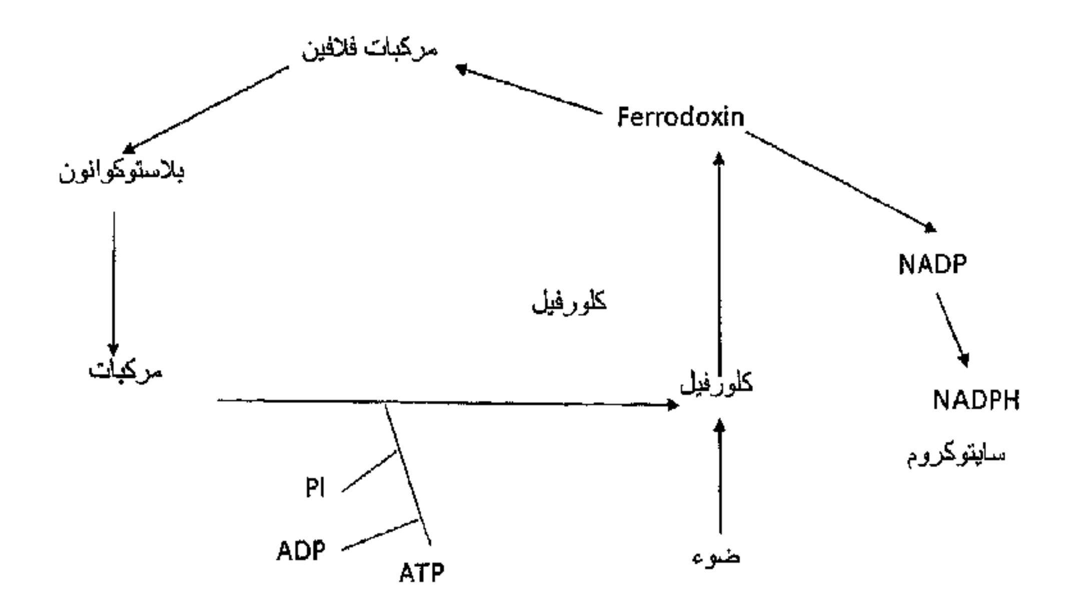
عملية التركيب الضوئي photo synthesis

تشـمل عمليـة التركيـب الضـوئي امتصـاص الطاقـة الضـوئية بواسـطة الكلورفيل وتحويلها ألى طاقة كيمياوية لغرض اختـزال CO2 المجهـز مـن الجـو لتكوين الكلوكوز وفي هذه العملية يتكون الأوكسجين الجزيئـي O2 ويتحـرر ألى الجـو وان تمويـل هـذه الطاقـة يحـدث بعمليـة تسـمى الفسـفرة التاكسـدية Oxidative phosphorylation والـتي تحصـل في عضـيات الكلوروبلاسـت لخلايـا النبات وكما يلي :

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{\text{طاقة ضوئية}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \quad \triangle G = +686$$

$$ADP + Pi \xrightarrow{\text{طاقة ضوئية}} ATP$$

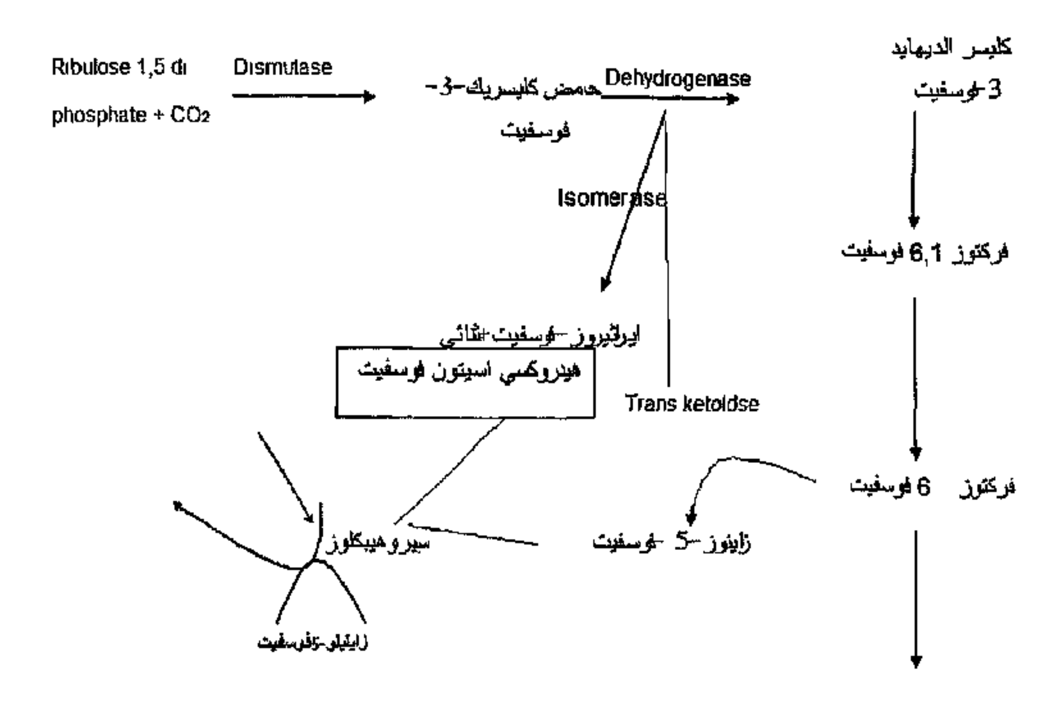
ان تكوين الكلوكوز من CO_2 والماء يحتاج ألى اضافة كمية كبيرة من الطاقة حيث يعتمد على الطاقة الضوئية الموجودة في الكلوروفيل مما يجعل جزيئة الكلورفيل في حالة متهيجة حيث يجعل عدد الكترونات الأواصر ثنائية الكلوروفيل قد انتقلت من مستوى الطاقة الاعتيادي العائد لها ألى مستوى اعلى وان هذه الالكترونات المتهيجية تسري من الكلورفيل ألى بروتين (ferrodoxin) لتعمل بعد ذلك على اختزال NADP ألى NADPH والذي يستعمل في تفاعلات تثبيت CO_2 fixation في عملية التركيب الضوئي كما تسري بعض الالكترونات المتهيجة من صبغات السايتوكروم وبعدها تعود ألى الكلوروفيل وخلال هذه الدورة تتحرر بعض الطاقة لتصاحب تفاعل الـ ADP مع Pi لتكوين الـ ATP وتستعاد الالكترونات التي استعملت لتكوين الـ NADPH بواسطة تفاعل تقوم به ايونات الهيدروكسيل العائدة لجزيئة الماء لتكوين O_2 .



(مخطط عملية الفسفرة الضوئية في عملية التركيب الضوئي)

ان المرحلة السابقة هي تفاعلات الضوء light reaction اما تفاعلات الظلام Dark reaction فتشتمل على ادخال الكاربون لتكوين المركبات الكاربوهيدراتية وبالتالي هي عملية تثبيت الكاربون (Carbon fixation) وتستلزم ATP وNADPH والمتكونان اصلا في تفاعلات الضوء .

ان عملية التركيب الضوئي في الخلايا النباتية هي عمليات معقدة جدا والتي تشمل اكثر من 100 خطوة كيمياوية عند انتاج جزيئة واحدة من الكلوكوز من CO_2,H_2O حيث ان كل خطوة تحفز بانزيم خاص وهناك مركبات وسطية مشتركة مابين تفاعلات الظلام ومسار البنتوز فوسفيت وكذلك عملية الكلايكوليسز Glycolysis



وقد يتكون الكلوكوز في النباتات وفي بعض انواع البكتريا والاشنات عن طريق عملية اخرى دورة Glyoxylic acid كما هو موضح في الموضوع التالي

دورة حامض الكلايوكسيليك Glyoxylic acid cycle

ان بعض انواع البكتريا والاشنات وبعض النباتات المتقدمة وفي مرحلة معينة من حياتها تستخدم الاستيات acetates كمصدر للطاقة وللكاربون لتكوين جميع مركبات الخلية حيث ان هذا يتم عبر مايسمى Glyoxylic acid cycle وتعتبر هذه الدورة مسار حياتي محور للدورة TCA حيث يتكثف acetyl COA مع الـ Oxalloacetate لتكوين حامض الستريك citrate ثم الـ Isocitrate كما هو الحال في دورة كريبس وبعد ذلك يعمل انزيم isocitratase على تحلل الاسيوستيرات ألى Succinicacid و Glyoxylic acid

H
H — C — COOH
H — C — COOH
OH — C — COOH
H

Isocitrate

succinic acid

CH_2 — COOH
CH_2 — COOH
+
O = C — COOH
H

Glyoxylic acid

بعد ذلك يتم تكثيف الحامض(Glyoxylic) مع جزيء acetyl COA بواسطة الأنزيم Malate synthetase ليتكون Malate بطريقة متشابهة لتكوين Citrate ومن ثم يتحول الـ Malate بطريقة متشابهة كما هي في الـ TCA ألى Oxalloacetate وفي كل دورة من Glyoxylic تدخل جزيئتان من Acetyl COA فتكون جزيئة واحدة من حامض السكسنيك وفي انسجة النباتات المتقدمة توجد عضيات تسمى Glyoxysomes تحوي الأنزيمات اللازمة لهذه الدورة .

الفسفرة التاكسدية Oxidative phosphorylation

هناك نوعان من عملية الفسفرة وهما :

1 -الفسفرة بمستوى المادة الاساس والتي تسمى substrate level phosphorylation وفي هذه العملية تنتج مشتقات للمادة الاساس بصيغة مفسفرة او بصيغة ثايواستر وبالتالي يستخدم هذا لانتاج ATP ومن الامثلة على ذلك هي تفاعلاتانحلال السكر Glycolysis حيث يتكون المركبانphoshoglycerate 1,3 والمركب الاخر هو phoshoenol pyruvate واللذان يتفاعلان مع الـ ADP ليكونا ATP والمثال الاخر هو المركبSuccinyl COA والمتكون في دورة كريبس والذي يستعمل في تحول GDP ألى GTP ويتحول الاخير بتفاعل اخر ألى ATP .

2 -الفسفرة التاكسدية (الهوائية) ان الفسفرة التاكسدية للـ ADP تحدث على حساب كمية كبيرة من الطاقة الناتجة عن انتقال الالكترونات خلال السلسلة التنفسية من الـ NADH ألى الأوكسجين الجزيئي .

توجد ثلاث نقاط معينة خلال السلسلة التنفسية تتحول فيها طاقة الاكسدة والاختزال لانتقال الالكترونات ألى طاقة الآصرة الفوسفاتية من الـ ATP ولهذا السبب فان الفسفرة التاكسدية تسمى ايضا بالفسفرة بالسلسلة التنفسية وان التفاعل الكلي المزدوج لانتقال الالكترونات والسلسلة التنفسية هو:

NAD+NADH+H+ +3ADP+3Pi+1/2O24H2O+3ATP

ان الطاقة الكلية الناتجة عن اعادة اكسدة NADH بواسطة السلسلة التنفسية تكون كبيرة بحوالي 52.5 كيلو سعرة /مول وهكذا فان سلسلة نقل الالكترونات (السلسلة التنفسية) هي عبارة عن سلسلة منظمة تعمل على تجزئة الطاقة الحرة المتناقصة بكثرة اثناء انتقال زوج الالكترونات من الـ NADH ألى الأوكسجين الجزيئي بشكل مجموعات مفيدة من الـ ATP.

عند اكسدة الـ NADH بواسطة O_2 عبر سلسلة نقل الالكترونات فانه تنتج ثلاث جزيئات من ATP.

$$NADH \longrightarrow NAD^{+} + H + 2e^{-}$$

$$1/2O_2 + 2H + 2e \longrightarrow H_2O$$

$$NADH + 1/2O_2 + H \longrightarrow NAD + H_2O \qquad \Delta G = 52.7 KCal/mol$$

انتقال الالكترونات والفسفرة التاكسدية

Electron transport and Oxidative phosphorylation

ان اكسدة البايروفيت ألى acetylCOA التي تحدث في المايتوكوندنا تتم بواسطة المواد المؤكسدة المباشرة مثل NAD,FAD وان كمية NAD,FAD تكون محدودة في الخلية وبهذا فان مسار انحلال السكر ودورة TCA مثلا سيتوقفان عن العمل عند وقف التجهيز بهذه النيوكليوتيدات المؤكسدة والتي هي FAD,NAD وبهذا ولغرض استمرار نظام اكسدة المواد الاساس العضوية فانه ينبغي اعادة اكسدة النيوكليوتيدات نيكوتين امايد NADH والمركبات الفلافينية المختزلة وهي $FADH,FADH_2$.

في الخلايا بدائية النواة تتم عملية اعادة الاكسدة هذه بواسطة انزيمات موجودة في غشاء البلازما اما في الخلايا حقيقية النواة فان الأنزيمات ومرافقاتها موجودة في الغشاء الداخلي للمايتوكوندريا مجاورة للحشوة matrix حيث يتم اختزال هذه النيوكليوتيدات في جميع الكائنات الهوائية وان المادة المؤكسدة النهائية هي الأوكسجين الجزيئي وفي حالة NADH فان التفاعل الكلي

$$NADH + H\ 1/2\ O2 \longrightarrow NAD+ \quad +H2O^- \qquad \Delta G = 52.7 KCal/mol$$

$\Delta G = 52.7$

ان الأنزيمات التي تنجز عملية الاكسدة هذه تؤلف سلسلة نقل الالكترونات اوالسلسلة التنفسية والتي تعمل كحاملات للالكترون تختزل وتتاكسد بالتعاقب .

المكونات التي تشارك في عملية نقل الالكترونات :

توجد خمسة انواع من حاملات الالكترون في نقل الالكترونات من المواد الاساس اثناء الاكسدة في المايتوكوندريا :

1-نيوكليوتيدات نيكوتين امايد مثل NAD^+, $NADP^+$

2-بروتينات الفلافين FMN, FAD

3-بروتينات حديد غير همية مثل ferrodoxin

4-مركبات الكوانوان

5-السايتوكرومات

ايض الكابوهيدرات metabolism of carbohydrates

تعد الكاربوهيدرات هي مصدر الطاقة الرئيسي للكائنات الحية وهي تكون على شكل نشأ او كلايكوجين او سليلوز والذي نحصل عليه من المصادر الغذائية حيث ان هذه الجزيئات الكبيرة تتحلل اولا في الجهاز الهضمي وتتحول ألى وحدات اصغر قابله للامتصاص ومن ثم تتحرر الطاقة على شكل ATP ويتحول قسم منها ألى كاربوهيدرات مخزونه على شكل (كلايكوجين) يخزن في الكبد والعضلات) والقسم الاكبر منها يتاكسد ألى CO_2,H_2O ويرافق ذلك تحرر طاقة اما في النبات فتتمكن الاجزاء الخضراء من صنع الكاربوهيدرات عن طريق عملية التمثيل الضوئي photo synthesis ويتاكسد قسم من هذه الكاربوهيدرات المصنوعة لغرض انتاج الطاقة الضرورية للتفاعلات الحيوية في النبات اما الجزء الاخر فيتحول ألى نشأ وسليلوز .

هضم الكاربوهيدرات Carbohydrate digestion

يمكن تعريف عملية الهضم كيمياويا بانها عبارة عن التحلل المائي للطعام المتناول ألى جزيئات اصغر حيث تتحول السكريات المتناولة في الطعام ألى سكريات احادية وثنائية وان اغلب السكريات المتناولة هي سكريات متعددة مثل النشأ والكلايكوجين والسليلوز حيث تبدا عملية الهضم في الفم اثناء عملية مضغ الطعام بفعل انزيم Amylase اللعابي والذي يفرز من الغدة اللعابية وتستمرعملية الهضم في القناة الهضمية وتستكمل في الامعاء الدقيقة بفعل انزيم

الاميليز البنكرياسي وينتج كلوكوز طليق يمتص بواسطة جدار الامعاء ألى الدم اما بالنسبة للسليلوز فلا يمكن هضمه من قبل معظم اللبائن وذلك لعدم وجود الأنزيمات التي تحلل الآصرة من نوع $\beta 1 - 4$ والموجود في جزيئات السليلوز .اما السكريات الثنائية كالسكروز فيتحلل بواسطة انزيم sucrase واللاكتوز يتحلل بفعل انزيم lactase او ما يسمى $\beta - Galacto\ sidase$ واما المالتوز فيتحلل بواسطة انزيم maltase. يقوم الكبد liver بخزن الكلايكوجين لغرض جعل الكلوكوز جاهزا للاستعمالات اللاحقة وليس للاغراض البنائية الخاصة بالكبد بل للحفاظ على مستوى الكلوكوز في الدم لغرض دعم الانسجة الاخرى وخاصة الدماغ .

ايض الدهون metabolism of lipids

تخزن اللبيدات الفائضة عن حاجة الجسم بكميات كبيرة بشكل كليسريدات ثلاثية (شحوم) حيث انها تتحلل بسرعة لغرض تزويد الخلايا الحية يالطاقة .

2340 k cal /mol كما هو في المعادلة :

$$CH_3\ (CH_2)_{14}\ COOH + 2302 \longrightarrow 16\ CO_2 + 16H_2O$$

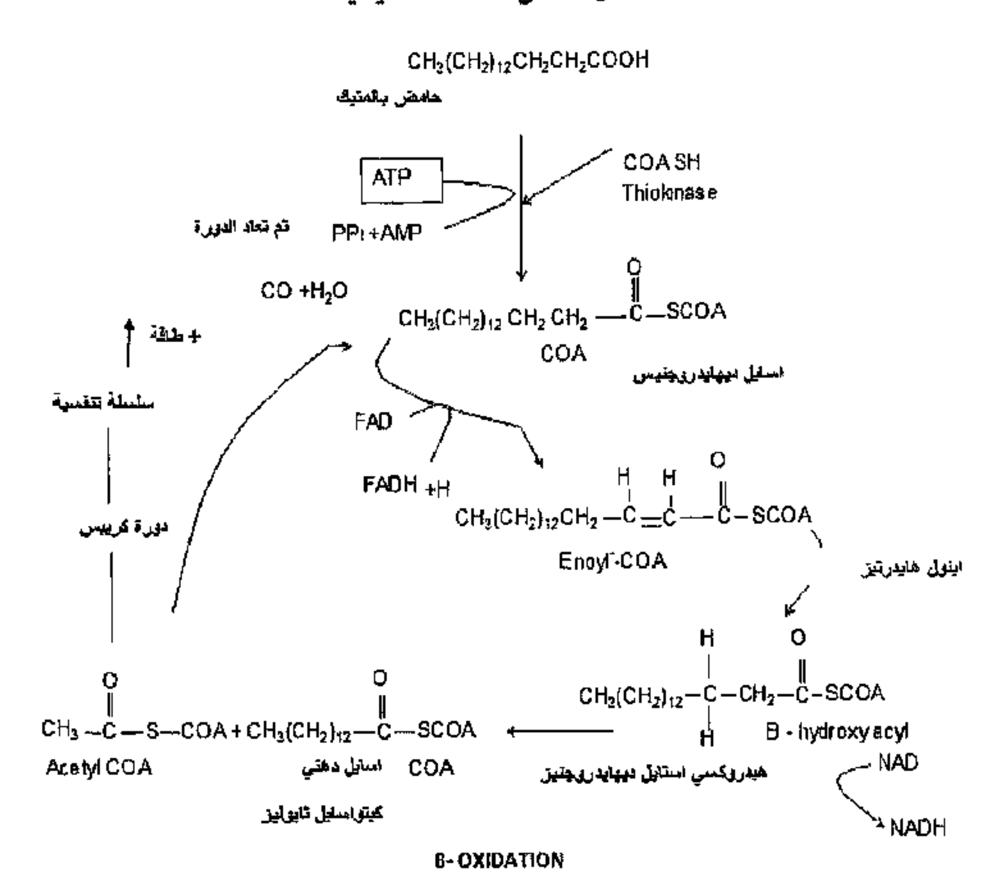
$$\triangle G= 2340\ Kcal\ /mol$$

ان هذه الطاقة تحررت نتيجة للأكسدة السلسة الهايدروكاربونية المرتبطة بمجموعة الكاربوكسيل للحامض الدهني Palmitic.

اضافة ألى الدهون المتعادلة كمصدر للطاقة هناك الفوسفولبيدات والكلايكوليبيدات وكذلك المركبات الستيرولية حيث تعمل هذه الانواع الثلاثة من الدهون كمكونات اساسية للانسجة كما انها تعمل كمكونات للغشاء الخلوي واغشية عضيات الخلية وللنسيج العصبي .

اكسدة الأحماض الدهنية Oxidational of fatty acids

ان الأحماض الدهنية التي تتكون من هدم اي نوع من انواع الدهون تتاكسد كليا ألى CO_2, H_2O وطاقة اما قسم الكليسرول الناتج من هدم الدهون المتعادلة فانه يتفسفر في الكبد مكونا كليسرول فوسفات والذي يتاكسد ألى ثنائي هيدروكسي الاسيتون فوسفيت حيث يدخل كل من هذين المركبين مسار الكلايكوليس للكاربوهيدرات ،ان الطريق الرئيسي لهدم الأحماض الدهنية يحدث في المايتوكوندريا بواسطة اكسدة $\beta - Oxidation$ وذلك نسبة تاكسد ذرة كاربون β للحامض الدهني ألى حامض β كيتو اما الاكسدة αفتحدث نسبة ضئيله جدا في خلايا الكبد وفي البكتريا الهوائية . تشتمل عملية الاكسدة βعلى خمسة تفاعلات يتحول فيها الحامض الدهني ذو السلسلة الهايدروكاربونية الطويلة ألىAcetyl COA وألى مشتق حامض دهني (اسايل دهني) يقل بذرتي كاربون الدهني الاصلية والمخطط ادناه يمثل الاكسدة β للحامض الدهني palmitic .



B- OXIDATION

التفاعل الاول هو تنشيط الحامض الدهني بفعل انزيم thiokinase حيث يتحول ألى مشتق الحامض الدهني العائد له ويعمل انزيم اخر هو Acetyl coA dehdrogenase على مشتق حامض دهني غير مشبع وذلك لوجود المرافق الأنزيمي العضوي FAD ثم بعد ذلك تضاف جزيئة H2O بفعل انزيم enol hydrtase وتتاكسد مجموعة (OH) الموجودة عند ذرة كاربون β وينفلق ناتج التاكسد ألى جزيئتي حامض دهني له ذرتا كاربون اقل وجزيء COAacetyl بفعل انزيم thiolase حيث يضاف جزيء Acetyl COA ألى دورة كريبس ثم السلسلة التنفسية لينتج جزيء ماء و CO2 وطاقة ويعود مشتق الحامض الدهني الجديد الناتج ليدخل مباشرة الدورة دون الحاجة ألى تنشيط ليفقد مرة اخرى ذرتي كاربون ولهذا فان حامض البالمتيك مثلا يستلزم مرور سبع مرات في مسار هذه الدورة ليكون بذلك ثمان جزيئات Acetyl COA *واثناء* اكسدة حامض البالمتيك فانه تتكون (7) جزيئات FADH2(7) جزيئات

NADHولدى دخوله هذه الجزيئات السلسلة التنفسية فانه ستنتج جزيئات ATP وكما هو مبين ادناه

$FADH_2$ (7) × 2 = 14 ATP
NADH (7) × 3 = 21 ATP

استهلكت ATP
في الخطوة الاولى من الدورة المحصلة النهائية

34 ATP

وعند اعادة الدورة سبع مرات فانه تتكون (8) جزئيا acetyl coA وان كل جزيئة من acetyl COAالمتكونة من اكسدة حامض الباليتك ستؤدي ألى تكوين12 ATP

96=8 × 12 ATP
+ 34 سيكون المجموع الكلي
130 ATP

الاكسدة الكاملة للحامض الدهني palmitic.

ايض الأحماض الامينية والبروتينات metabolism of amino acids and proteins

تعد الأحماض الامينية الواحدات البنائية للبروتينات وتحصل النباتات والكائنات المجهرية الدقيقة على النتروجين اللازم للتكوين الحياتي للأحماض الامينية والنيوكليوتيدات بشكل ايونات النترات او بشكل امونيا غير ان الحيوانات الراقية بالرغم من استطاعتها استخدام الامونيا مصدرا نيتروجينيا لتكوين المركبات النيتروجينيية الا انها تعتمد بصورة اساسية على البروتينات التي نتناولها لهذا الغرض .

تبدا عملية تحلل الأواصر الببتيدية للبروتينات الغذائية ألى أحماض امينية في المعدة حيث يعمل HCL المعدي على جعل الغذاء حامضيا ذو PH بين (3 -2) والذي يؤدي ألى عمل انزيم الببسين .

ولدى دخول السلاسل الببتيدية القصيرة والناتجة من التحلل الاولي ألى الامعاء فانها تتحلل ألى ببتيدات اصغر وألى أحماض امينية حرة بفعل الأنزيمات الاخرى المحللة للبروتينات والموجودة في البنكرياس مثل التربسين وكيموتربسين وكاربوكسي ببتيديز ويفرز الغشاء المخاطي للامعاء انزيمات اخرى هي Dipeptidase,aminopeptidases وهذه تعمل على تحلل الببتيدات المتبقية ألى أحماض امينية طليقة وتقوم الامعاء الدقيقة بامتصاص هذه الأحماض بصورة غالبة بواسطة النقل الفعال وهذه تعمل على تحلل الببتيدات المتبقية ألى أحماض امينية طليقة وتقوم الامعاء الدقيقة بامتصاص هذه الأحماض بصورة غالبة بواسطة النقل الفعال active transport ثم تنتقل الأحماض الامينية عن طريق الدم ثم ألى الكبد وفي هدم البروتينات فان الطاقة المتولدة هي (4) سعرة حرارية /غم .

المصير الايضي للأحماض الامينية :

ان البروتينات والأحماض الامينية عادة لاتهدم لغرض الحصول على الطاقة عند توفير الكاربوهيدرات اوالليبدات لدى الكائن الحي بل تستعمل الأحماض الامينية بدلا من هذا الغرض تكوين الببتيدات والبروتينات كمصدر لذرات النتروجين لتكوين أحماض امينية اخرى وكذلك في تكون مركبات نتروجينية وغير نتروجينية اخرى وان الأحماض الامينية التي تزيد عن الكميات اللازمة لهذه الفعاليات الرئيسة الثلاثة تهدم بعملية حذف المجاميع الامينية وبهذا تدخل مسارات حياتية لغرض اكمال عملية الهدم وان الزيادة من الامونيا الناتجة تطرح فيما بعد خارج الجسم وهكذا فان جميع الأحماض الامينية عند الهدم تعطي نواتج وسطية لدورة كريبس .

دورة اليوريا urea cycle

ان الحيوانات اللبنية تحول النيتروجين الفائض عن حاجة الجسم ألى يوريا يفرز عن طريق الادرار وتحدث دورة اليوريا غالبا في الكبد غير انها تحدث بنسبة ضئيلة في الدماغ والكلية وتمتلك معظم الانسجة جميع انزيمات دورة اليوريا عدا واحدا حيث يستخدم هذا المسار في تكوين الحامض الاميني Arginine وان فقد انزيم Argininase يمنع تكوين اليوريا من الارجنين في هذه الانسجة .

في دورة اليوريا تقترن الامونيا و CO_2 مع الحامض الاميني غير البروتيني Ornithine لتكوين السترولين ثم يقترن جزيء اخر للامونيا مع السترولين لتكوين Arginine والذي يتحلل بوجود انزيم Argininase لينتج اليوريا والاورنثين وهكذا تعاد الدورة .

ان CO_2 وNH_3 يتفاعلان بوجود الـ ATP وبتحفيز انزيم Carbamyl phosphate synthetase لتكوين المركب Carbamyl phosphate وان استعمال جزيئتن من ATP في تكوين كارباميل فوسفيت ضروريا لجعل التفاعل غير عكسي ولابقاء تركيز الامونيا في الانسجة وسوائل الجسم عند مستوى واطيء جدا ، اما تكوين الارجنين في هذه الدورة فانه يشمل اقتران السيترولين مع حامض Aspartic لتكوين Arginino succinic والذي ينفلق ألى الحامض الاميني Arginine و Fummaric وبعد تكوين اليوريا في الكبد تنقل ألى الكليتين عن طريق الدم ثم تفرز عن طريق الكليتين مع الادرار.

مخطط دورة اليوريا

تثبيت النتروجين NitrogenFixaton

تعد عملية تثبيت النيتروجين ثالث عملية يوريا حياتية بعد التركيب الضوئي وعملية التنفس وان النباتات وبعض الكائنات المجهرية تستطيع استعمال الامونيا لهذا الغرض بينما الانواع المختلفة من الحيوانات تحتاج ألى مصدر غذائي لبعض الأحماض الامينية على الاقل وان عملية تحويل النتروجين الجزئي N2 ألى احد

الاشكال اللاعضوية مثل NH3,NO2,NO3 بواسطة الكائنات المجهرية تسمى عملية تثبت النتروجين .

يمكن تثبت الـ N_2 بشكلNH3 تحت ظروف خاصة بطريقة غير حياتية تدعى طريقة Haber وكما هو مبين :

$$N_2 + 3H_2 \xrightarrow{\text{450 مئويه}} 2\,NH_3$$

او عن طريق التفريغ الكهربائي كما يحدث خلال زوابع البرق

$$N_2 + O_2 \longrightarrow 2NO \xrightarrow{O_2} 2NO_2$$

غير ان تثبيت النيتروجين الحياتي يحدث بفعل الأنزيمات تحت ظروف طبيعية

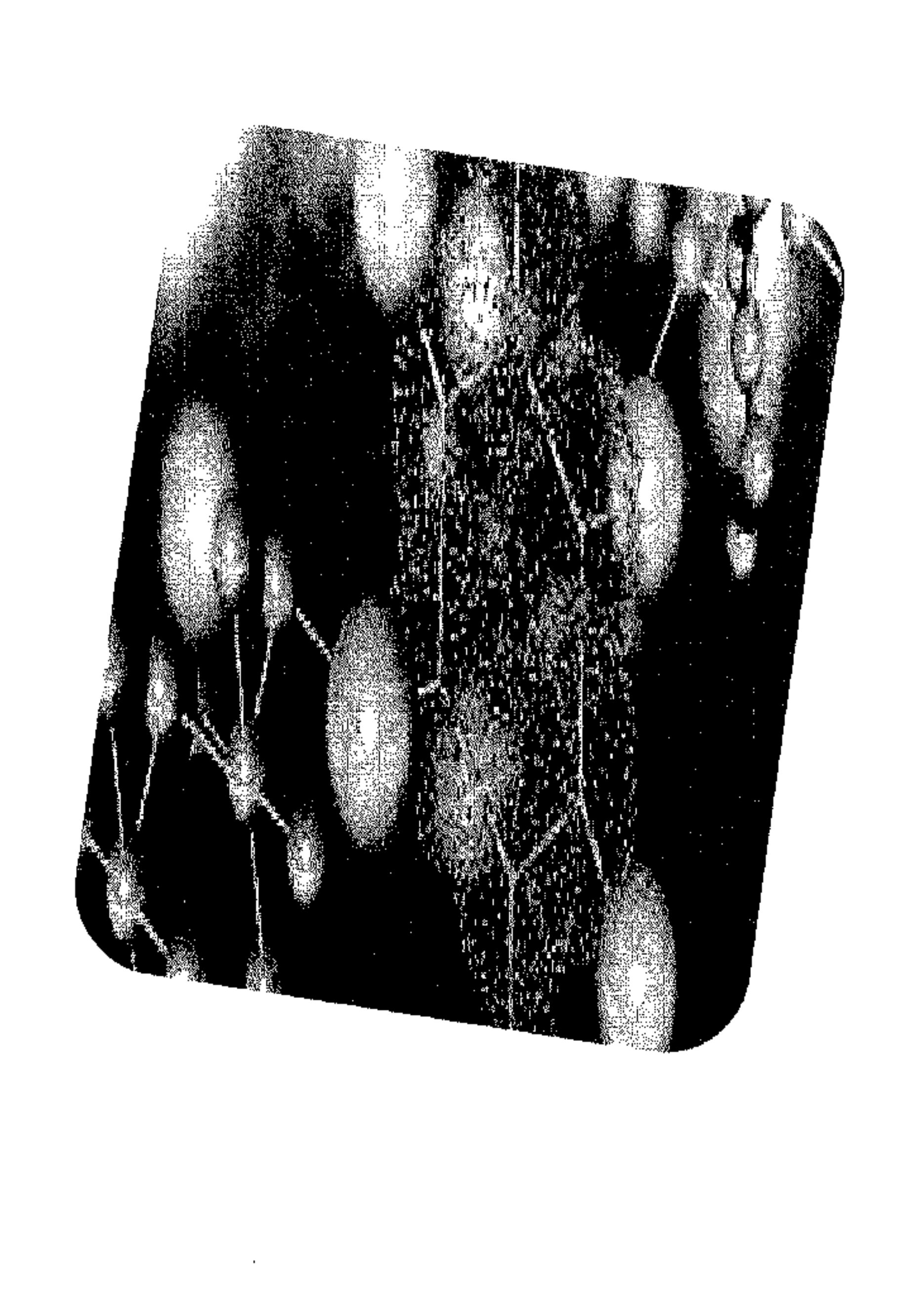
$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$$

ويتم تثبيت النيتروجين حياتيا اما بواسطة كائنات مجهرية غير تكافلية (اي تعايش باستقلال) مثل الاشنات او بواسطة الرايزوبيا التي تعيش مع جذور فول الصويا او الباقلاء .

ان معقد الأنزيم الذي له قدرة على تثبيت النتروجين يسمى Nitrogenase ويتالف من بروتين محتوي على حديد وبروتين اخر محتوي على حديد والموليبيديوم.

الفصل التاسع

الهرمونات



9

الفصل التاسع

الهرمونات

الهرمون Hormone

يعرف الهرمون بانه مراسل كيميائي chemical messenger ينشأ من خلية حية وينتقل مسافة ألى النسيج الهدف target tissue عن طريق الدم ويتداخل الهرمون مع النسيج الهدف وذلك باتحاده مع مستقبل متخصص specific recepetor في النسيج الهدف فيتولد عن ذلك استجابة داخل خلية للقيام باحد الاعمال التالية : -

1. تنظيم عملية البناء synthesis او تقويض (هدم) الأنزيمات .
2. تنظيم فعاليات activities الأنزيمات داخل الخلية اثناء عمل الهرمون .
3. تغير تركيب الاغشية الخلوية بحيث تنظم عبور المركبات الايضية metabolites .

مستقبلات الهرمونات Hormones recepetors

للهرمونات مجموعتان من المستقبلات حسب موقعها في الخلية : -

1 - مستقبلات تقع على سطح جدار الخلية وتكون هذه الهرمونات متخصصة لهرمونات caticole amines وهرمونات متعدد الببتيد poly peptides

2 - مستقبلات تقع في سايتوبلازم الخلية cytoplasmic recepetors حيث تكون متخصصه للهرمونات الستيرويدية steroid hormones

تصنيف الهرمونات Hormones classification

تشتق الهرمونات من مصادر مختلفة ويمكن تصنيفها إلى أربعة أصناف رئيسية وهي : -

1 - هرمونات مشتقة من الثايروكسين مثل هرمونات الكاتيكول امين وهرمونات الغدة الدرقية thyroi glands

2 - هرمونات مشتقة من الدهون وتشمل الستيرويدات وهرمونات البروستوكلاندين والتي تشتق من الحامض الدهني Arachidonic acid

3 - ببتيدات بسيطة : - وهي oligo peptides ومثال على ذلك هرمون الغدة الدرقية المتحرر والذي يحتوي على ثلاثة أحماض امينية وكذلك هرمون الكلوكاكون والذي يتكون منى (29) حامض اميني وهرمون (Adreno cortico troropin H (ACTH) والذي يحتوي على (39) حامض اميني .

<u>بروتينات</u> : - وهي هرمونات تحتوي على عدد كبير من الأحماض الامينية اي أكثر من (50) حامض اميني بحيث يجعلها في مرتبة البروتينات مثل هرمون parathyroid ويحتوي على (84) حامض اميني وكذلك هرمون النمو Growth hormone والذي يحتوي على (191) حامض اميني .

الهرمونات Hormones

الغدد الرئيسية الصماء endocrine glands مع الهرمونات التابعة لها .

ت	الغدة والهرمونات التابعة لها	الطبيعة الكيميائية	النسيج المستهدف	تاثيراتها
1	هرمون النمو GH سوماتوتروبين Somatotropin	ببتيدة متعددة Polypeptide	الكبد Liver	انتاج سوماتوميدين الذي يعمل على الغضاريف والعظام لتحفيز النمو
2	برولاكتين Prolactin	ببتيدة متعددة	الغدة اللبنية	تحفيز انتاج الحليب
3	ثايروتروبين Thyrotropin (TSH)	Glycoprotein كلايكوبروتين	الغدة الدرقية	تكوين وافراز هرمون الثايروكسين
4	الهرمون المنبه للخلايا البينية Luteinizing H.(LH)	Glycoprotein كلايكوبروتين	النسيج الدهني المبيض الانثيان	تحلل الدهون تحفز انبثاق البيض وبروجستيرون وافراز اندروجين
5	الهرمون المنبه للجريب Follicle stimulating H.(FSH)	Glycoprotein كلايكوبروتين	المبيض الانثيان	تطوير الجريب مع LH يحفز تكوين الحيامن

ت	الغدة الصماء والهرمونات التابعة لها	الطبيعة الكيميائية	النسيج المستهدف	تاثيراتها
1	Adrenocorticotropin (ACTH)	ببتيدة متعددة	قشرة الكظر Adrenal cortex	تكوين هرمونات ادرينوكوريتكال ستيرويد
2	الهرمون المنبه للخلية النخامية Melano cyte stimulating H(MSH)	ببتيدة متعددة	خلايا نخامية	تكوين صبغة الميلانين

ملاحظة : جميع الهرمونات التي ورد ذكرها اعلاه تابعة للفص الامامي للغدة النخامية .

هرمونات الفص الخلفي للغدة النخامية

ت	الغدة الصماء والهرمونات التابعة لها	الطبيعة الكيميائية	النسيج المستهدف	تاثيراتها
1	Oxytocin	ببتيدة متعددة	العضلة الملساء	التقلص _ المخاض
2	vassopressin	متعدد ببتيد	العضلات	زيادة ضغط الدم
3	هرمون كابت لافراز البول Antiuretic h.	متعدد ببتيد	انبيبات الكلى	اعادة امتصاص الماء

ت	الغدة الدرقية Thyroid gland	الصيغة الكيميائية	النسيج المستهدف	تاثيراتها
1	Thyroxin (T4)	حامض اميني غير بروتيني	عام	زيادة استهلاك الأوكسجين
2	Triiodothyronine(T3)	أحماض امينية متحدة مع اليود	عام	زيادة ضغط الدم
3	Calcitonin	ببتيدة متعددة	الهيكل	ايض الكالسيوم والفوسفات

الغدة جنب الدرقية Parathyroid

ت	الغدة الدرقية **Thyroid gland**	الصيغة الكيميائية	النسيج المستهدف	تاثيراتها
1	Parathromine	متعدد ببتيد	هيكل – كلية قناة معدية ومعوية	زيادة امتصاص الكالسيوم في العظام وزيادة امتصاص الانبيبات لايون ca+2 في المعي
2	Calcitonin	متعدد ببتيد	الهيكل	ايض الكالسيوم والفوسفات

لب الكظر

ت	الهرمون	الصيغة الكيميائية	النسيج المستهدف	تاثيراتها
1	ابينيفيرينepinephrin (adrenaline)	حامض اميني مشتق	القلب والعضلات الملساء والشرايين	زيادة النبض وضغط الدم وتقلص معظم العضلات الملساء
2	نور ابينيفيرين (نورادرينالين)	حامض اميني مشتق	الشرايين	زيادة التقلص والمقاومة الميحطية

ت	الغدة الصماء مع هرموناتها	الصيغة الكيميائية	النسيج المستهدف	تاثيراتها
1	القشرة الكظرية Adrenal cortex cortisol	ستيرويد	عام	ايض البروتينات والكاربوهيدرات واللبيدات واخماد الالتهابات
2	الدوستيرون	ستيرويد	عام	اعادة امتصاص الصوديوم وافراز البوتاسيوم

الغدة البنكرياسية

ت	الغدة الصماء مع هرموناتها	الصيغة الكيميائية	النسيج المستهدف	تاثيراتها
1	انسولين	متعدد بيتيد	عام النسيج الدهني	استخدام الكاربوهيدرات تكوين الدهن
2	كلوكاكون	متعدد بيتيد	النسيج Adipos tissue الدهني والكبد	تحلل الكلايكوجين ويحضر تحرر الدهون

الغدة المبيضية (ovaries)

ت	الغدة الصماء مع هرموناتها	الصيغة الكيميائية	النسيج المستهدف	تاثيراتها
1	Testosterone	ستيرويد	الاعضاء الجنسية	البلوغ

ي	الغدد الانثيائية	الصيغة الكيميائية	النسيج المستهدف	تاثيراتها
1	Testosteron تيستيرون	ستيرويد	اعضاء الجنسية	البلوغ
2	التونه (الغدة الصعترية) thymus	ستيرويد	الغدد اللمفاوية	تنظيم التركيب والوظيفه
3	الغدة الصنوبرية (Pineal)		5-Methoxy-N-acetyl tryptamine	
4	ميلاتونين Melatonin (MLT)		خلايا ناقلات السحامين (ميلانين)	تجميع الصبغات
5	القناة الهمضية Castrin	متعدد ببتيد يحتوي كبريت	المعدة	افراز الحامض
6	Secritin	متعدد ببتيد	البنكرياس	افراز عصارة البنكرياس
7	Chole cystokonin	متعدد ببتيد	البنكرياس	تقلص وافراز

الية عمل الهرمون mechanism of hormone action

يؤثر الهرمون في النسيج المستهدف target tissue وذلك باتجاه المستقبل recepetor فيتم تنظيم فعالية الأنزيم الموجود في النسيج فاما يعمل على تنشيطه او تثبيطه وفي كلتا الحالتين فهناك نظامان لتنظيم الأنزيمات من قبل الهرمونات تستند ألى موقع المستقبل في الخلية .

النظام الاول وهو الهرمون الذي يرتبط بالمستقبل الموجود على جدار الخلية

هناك عدد كبير من الهرمونات لكل منها مستقبل نوعي خاص يتحد به فيعمل الهرمون – المستقبل المعقد (Hormon –recepetor – complex) على تنشيط انزيم (Adenylate-cyclase) حيث مرتبط بغشاء الخلية فيحفز تحويل ATP ألى AMP الحلقي والذي يسمى (CAMP) mono phosphate 3,5cyclic adenosine عند تكوين AMP الحلقي داخل الخلايا المستهدفة فانه يعمل كرسول ثاني second messenger ليقوم كوسيط (mediator) لفعاليات عدد كبير من الهرمونات وتشمل هذه الفعاليات ما يلي : -

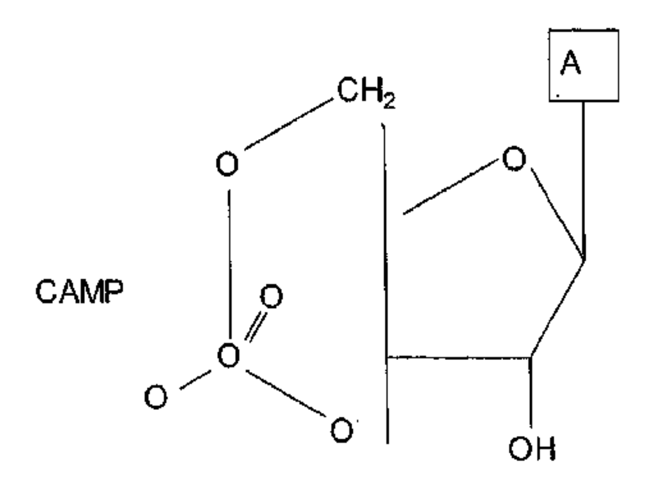
أ -تنشيط نقل المواد خلال الاغشية الخلوية

ب - بناء البروتين داخل الشبكة الاندوبلازمية .

ج - تفاعلات النواة والتي تشمل تكوين الأحماض النووية

د -تحلل الدهون lipolysis

ه - تحلل الكلايكوجين Glycogenolysis



وان اهم ملامح نظام المرسل الثاني second messenger هو ان الهرمون الذي يعد مرسلا اول داخل الخلية واما (CAMP) والذي يتكون داخل الخلية هو الذي ينوب عن الهرمون لكي يكون وسيطا له داخل الخلية ليؤدي وظيفة الهرمون .

2. الهرمون الذي يرتبط بالمستقبل داخل السايتوبلازم

ان النوع الاخر من الهرمونات يشمل السيترويدات وهرمونات Thyroid وهرمون 1,25 dihydroxy cholecalciferol تدخل من خلال غشاء الخلايا الهادفة فتتحد مع المستقبل في السايتوبلازم مكونه المستقبل – الهرمون المعقد الذي يتحد مع موقع معين على الـ DNA ويؤدي ألى تنشيط activation اوتثبيط inhibition جين معين specific gene في DNA . وينتج ذلك تكوين RNA الساعي (المرسل) messenger RNA الذي يوجه تكوين انزيم معين فيستجيب ألى فعل الهرمون .

الوظائف الفسلجية والحياتية للهرمونات

1. <u>بناء البروتين Protein synthesis</u> يعمل هرمون النمو على زيادة نقل الأحماض الامينية ألى خلايا العضلات لغرض بناء البروتين وكذلك يؤدي ألى بناء البروتين في عدة انسجة من الجسم .

2 - ايض الدهون lipids metabolism

يعمل على هدم Catabolism ثلاثي اسيل كليسرول في الانسجة الدهنية Adipose tissues فتكون الأحماض الدهنية والكليسرول .

3 -ايض المعادن Mineral metabolism

تؤدي الهرمونات ألى توازن الكالسيوم والمغنيسوم والفوسفات

4 -ايض الكاربوهيدرات Carbohydrate metabolism

يزيد من معدل نسبة السكر في الدم فيعمل على تكوين الكلايكوجين وان عمله هو عكس عمل الانسولين

نوعية الافراز في الغدد

يمكن تقسيم الغدد على اساس ذلك ألى :

1 -غدة خارجية في الافراز Exocrine glands في هذه الحالة غدد الجسم تمتلك قنوات تصب فيها افرازاتها من الهرمونات وتسمى غدد كهذه بخارجية الافراز كالغدد اللعابية والمعدية .

هناك مجموعة اخرى من الغدد تصب افرازاتها مباشرة ألى الدم لايصالها ألى الانسجة المستهدفة وتسمى بالغدد الصماء Endocrine glands او تسمى بالغدد عديمة القنوات والامثلة عليها كثيرة كالغدد النخامية والصنوبرية والكظرية ....الخ .

ومثل هذه الهرمونات تنتج في عضو غير الذي تظهر فعاليتها فيه ويتراوح تركيز الهرمونات بصورة عامة بين 10^{-12} mol 10^{-6}_ الهرمونات والفيتامينات تشترك بصفة واحدة وهي ان الجسم يحتاجها بكميات قليلة جدا .

تسمى الهرمونات التي توجد في النباتات بمنظمات النمو مثل الاوكسينات والجبريلنات وبصورة عامة فان الهرمونات في الحيوان او النبات تؤثر في النسيج

المستهدف لتحفيز تغيرات كيمياوية تؤدي ألى استجابة العضو المستهدف آلى التغيرات البيئية .

البروستوكلاندين Prostoglandins

هي من عائلة الأحماض الدهنية غير المشبعة التي تحتوي على30c المحتوية على حلقة خماسية ونظرا لعمل مركبات البروستوكلاندين ضمن الخلية المنتجة لها لذا فان هذه المركبات ليست هرمونات حقيقية لكنها تتوسط عمل الأنزيمات وبهذا فهي تعمل كرسول ثان بعد الهرمون الاول ويتضمن عمل البروستوكلاندين في تغير مستويات النيوكليوتيدات الحلقية وتشترك هذه المركبات مع هرمونات كايتكول امين في صفة واحدة وهي القابلية على زيادة مستوى CAMP في بعض الخلايا وخفضه في خلايا أخرى.

حامض
Arachidnic

Prostglandin E_2

يشير الحرف E ألى موقع مجموعة الهيدروكسيل والكيتون على الحلقة كما يشير العدد -2 - ألى وجود اصرتين مزدوجتين في المركب كما يوجد Prostoglandin (E1) ويعني ان هناك آصرة مزدوجة واحدة فقط في المركب

الهرمونات الهدمية Catabolic hormones

تشمل الهرمونات التي تحفز التفاعلات الهدمية وتتضمن الكلوكاكون والابنيفيرين ونور ابنيفيرين .

1 -الكلوكاكون GlUcagon

هرمون متعدد الببتيد يفرز بواسطة الخلايا في البنكرياس وكذلك بواسطة خلايا متشابهة موجودة في الغشاء المخاطي المعوي وعمله الاساس هو تحفيز عملية تحلل الكلايكوجين Glycogenolysis في الكبد والتي تتوسطها عملية تحويل phosphorylase غير المنشط ألى المنشط وبهذا فان هرمون الكلوكاكون يفرز استجابة للمستويات الواطئة للكلوكوز في الدم (Hypoglycemeia) وهكذا فان عمله مضاد لعمل الانسولين وهناك تاثيرات اخرى للكلوكاكون فهو يحفز انزيمhormone sensitive lipase في النسيج الدهني adipose tissue وقد تستعمل الأحماض الدهنية الناتجة مصدرا بديلا للطاقة موفرة بذلك الكلوكوز وهكذا يزداد مستوى الكلوكوز في الدم . (hyperglycemia)

2 -هرمون اينيفيرين ونور ابنيفيرين

كلا الهرمونين ذا تاثيرات مشابهة للكلوكاكون غير ان نور ابنيفيرين مثلا يعمل كمادة ناقلة للنبضات العصبية Neurotransmitter في الجهاز العصبي السمبثاوي ويحتمل ان يكون عمله محفزا لعملية تعبئه الدهون (تحرير الأحماض الدهنية من الانسجة الدهنية وتحويلها ألى لبيدات تنقل بواسطة الدم) بواسطة تحفيزه انزيم (lipase) في الانسجة الدهنية اما النور ابنفيرين يملك تاثيرات قليلة على عملية تحلل الكلايكوجين وزيادة مستوى الكلوكوز في الدم (Glucose level in blood) وبالتالي انتاج وزيادة في الطاقة ومن الممكن ان يكون العمل المهم للابنفيرين هو عمله كموثر على الياف العصب التي تحرر نور ابنفيرين عند نهايات العصب مما يؤدي ألى تثبيط عملية تحرر الانسولين حتى اثناء زيادة مستوى الكلوكوز في الدم وبالتالي انتاج زيادة من الطاقة .

ان الهرمونات ابنفيرين ونور الابنفيرين ضرورية للحيوان فهي تمكنه من مواجهة الظروف البيئية الملحة حيث تعمل الهرمومونات في تحفيز انتاج زيادة من الطاقة في الحالات الطارئة ان الحامض الاميني (Tyr) يعمل كمركب وسطي intermediate compound لتكوين هذه الهرمونات .

هرمون كوريتسول Cortisol

تنتج القشرة الكظرية (Adrenal cortex) وبتحفيز من هرمون (Adreno cortico tropic) والمتحرر من الفص الامامي للغدة النخامية وللكورتيزول تاثيرات عديدة على العمليات الحياتية الوسطية لايض الدهون والبروتينات والكاربوهيدرات واغلب تاثيراته هي معادلة تاثير الانسولين حيث يؤدي ألى زيادة مستوى الكلوكوز في الدم (hyper glycemia) مما يسبب مرض السكر الدائمي كما ان للكورتسيول تاثير هدمي على البروتينات وذلك اما باثباط بناء البروتين او بشكل غير مباشر عن طريق زيادة عملية تكوين الكلوكوز في الكبد من الأحماض الدهنية fatty acids في الانسجة وتحويلها ألى ببتيدات تنقل

بواسطة الدم مما يؤدي ألى زيادة الدهون في المنطقة الوسطية للجذع وكذلك في الوجه. عند ازالة القشرة الكظرية (مصدر هرمون الكورتيزول) في اي حيوان فان الحيوان سوف يموت وفي حالة فقدان وظيفتها جزئيا فان ذلك سوف يؤدي ألى احتباس (K) وزيادة في طرح (Na) و (cl) وكذلك يؤدي ألى ضعف العضلات ونقصان في كلايكوجين الكبد .

الالية العامة لاسلوب عمل الهرمونات Hormones mechanism

هناك خمسة مواقع عامة لعمل الهرمونات وهي

1 - **حث تخليق الأنزيمات Induction of enzyme synthesis** على مستوى النواة مثل هرمون Thyroxin والهرمونات الستيرويدية حيث انها تكون مرتبطة في بلازما الدم مع بروتينات ناقلة Transporting proteinsوان هذه الهرمونات تعمل على حث تكوين mRNA في نواة الخلية المستهدفة Target cell وهكذا فانها تؤدي ألى زيادة تخليق انزيم معين او مجموعة انزيمات محفزة لاحد المسالك الايضية .

2 - **حث تخليق الأنزيمات على مستوى الرايبوسومات:** تظهر بعض الهورمونات (هرومون النمو مثلا) تاثيرها على جهاز تخليق البروتينات على الرايبوسومات اي على مستوى ترجمة (transation) المعلومات الوراثية المحتواة في mRNA .

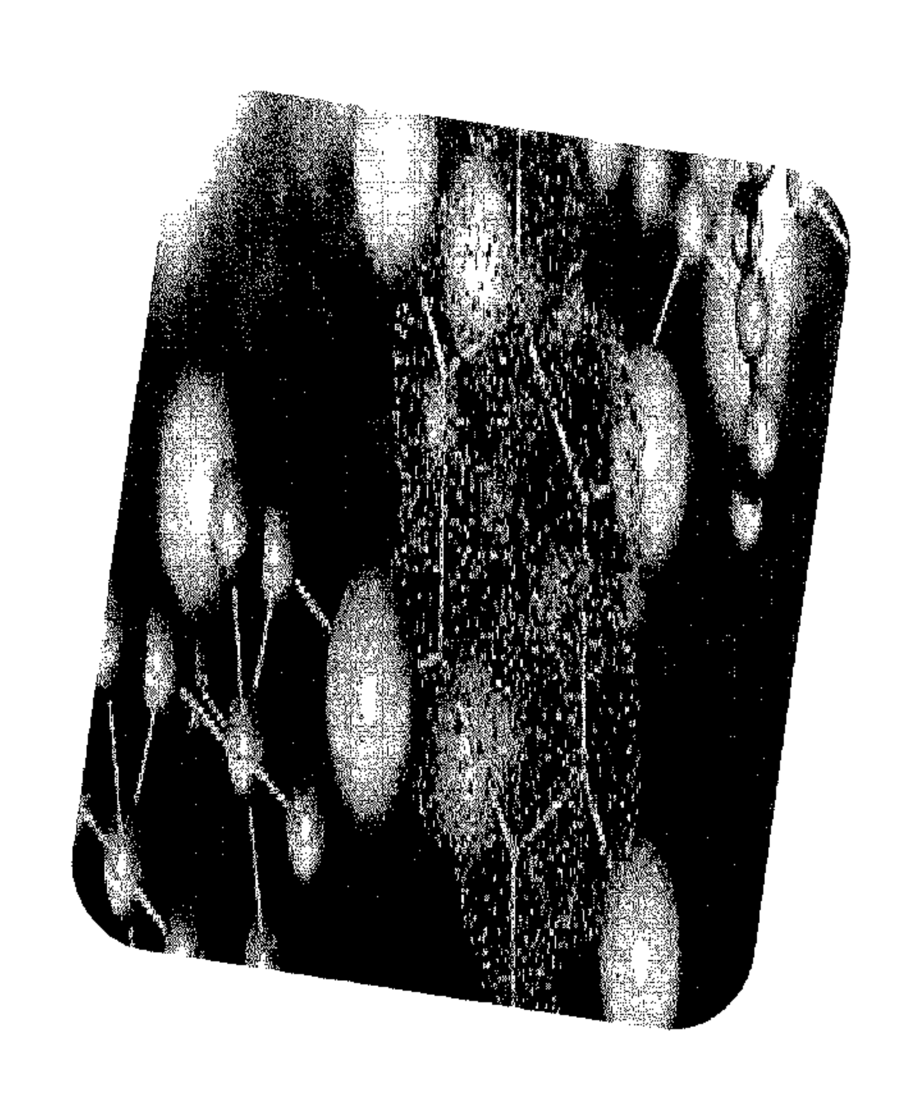
3. **التنشيط المباشر على المستوى الأنزيمي:** من خلال تعريض نسيج معين في الكائن الحي ألى بعض الهرمونات نلاحظ التغيرات السريعة والمباشرة للفعاليات الأنزيمية ويفسر ذلك بتاثيرة على تنشيط المستقبل receptor

4. **تاثير الهرمونات على مستوى الغشاء الخلوي Hormonal Action at the membrane level:** تلعب العديد من الهرومونات على نقل مختلف المواد عبر الغشاء الخلوي مثل الكربوهيدات ،الأحماض الامينية والنووية

والـــــ cationحيـث تـرتبط هـذه الهرمونـات نوعيـا (specifically) بالاغشـية الخلوية وتـؤدي ألى تغيرات ايضية ثانوية حيث تنشيط عمـل الأنزيمات المرتبطة بالغشاء الخلوي .

5.**علاقة الفعالية الهرمونية بمستوى CAMP**: قد يرتفع مستوى CAMP اويـنخفض نتيجـة للفعاليـة الهرمونيـة كمـايختلف بـاختلاف النسـيج المستهدف فمـثلا يـؤدي الكلوكـاكون وألى زيـادة كبيرة في مستوى CAMP في الكبد بينما يؤدي ألى زيادة ضئيلة في مستواه في العضلات

المصادر



المصادر

المصادر العربية

1. المظفر، سامي .2006 "الكيمياء الحياتية" مطبعة الميسرة /الاردن.
2. رسام، ميسون بشير، 1987 "الكيمياء الحياتية العامة" جامعة بغداد
3. الدلالي، باسل.1984 "البروتينات" الموصل
4. الركابي ، كامل حمود .1983 "الكيمياء الحيوية التركيبية" /المكتبة الوطنية /بغداد
5. سليمان ، رياض رشيد ، عزيز، عبد العباس، 1989 "الهرمونات" بغداد ،بيت الحكمة.
6. ال فليح، خولة .1983 "مدخل الى الكيمياء الحياتية" /الموصل.

المصادر الاجنبية

1.Stryer,Lubert.1975. “biochemistry” USA.

2.Chirala, Walil. 2004. “structure and function of animal fatty acid synthase.lipids.39.vol.11.

3.Helenius,Aebi,m.2001 “intracellular functions of N-linked glycans.science.291.

4.Wiggins,pm.1990 “role of water in some biological process microbiological reviews.54.vol.4.

5.Rao av,Rao lg .2007 “official journal of the Italian pharmacological society.55.vol3

6.Russel dw,2003. "The enzyme regulation" annual re, eview of biochemistry.no.72

7.Carl.a. Edward,k and David, E (2008) "vitamins and trace elements " fundamental of clinical chem.

8.William.j.marshal.(1995) clinical chemistry .3rd edition.

9.Laurance.D.Bennet.P.2003" Hypothalmic pituitary and sex hormone" clinical pharmacology.9th ed.

10. R.Chang. 2002, "chemistry". 7th ed. Grew-hill. Newyork.

مبادئ الكيمياء الحياتية



للنشر والتوزيع
المملكة الأردنية الهاشمية
عمان - العبدلي - شارع الملك حسين
قرب وزارة المالية - مجمع الرضوان التجاري رقم 118
هاتف: 4611169 6 962+ - 4616436 6 962+
فاكس: 4616435 6 962+
ص.ب 926141 عمان 11190 الأردن
info@daralredwan.com
www.redwanpublisher.com

